



Jorge Miguel Pires do Nascimento Pontes

Licenciado

Reactividade de Pozolanas para Argamassas e Betões

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Civil – Perfil de Construção

Orientador: Doutor António Santos Silva, Laboratório Nacional de
Engenharia Civil

Co-orientador: Professora Doutora Maria Paulina Santos Forte de
Faria Rodrigues, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Jurí

Presidente: Prof. Fernando Manuel Anjos Henriques

Arguente: Prof. Ana Luísa Pinheiro Lomelino Velosa

Vogais: Doutor António Santos Silva e Prof. Maria Paulina Santos Forte de Faria
Rodrigues



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2011

COPYRIGHT

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Para a elaboração desta tese, realizada no núcleo de materiais metálicos assim como no núcleo de betões do departamento de materiais do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, foram concedidos apoios através do projecto PIP – Materiais de interesse histórico. Durabilidade e caracterização e projecto Metacal (PTDC/ECM/1001431/2008), tendo assim sido possível a obtenção de material para a realização das diferentes experiências laboratoriais.

Ao Doutor António Santos Silva, Investigador Auxiliar no NMM/DM do LNEC, orientador científico deste trabalho, gostaria de manifestar um especial obrigado pela orientação e ensinamentos prestados, total disponibilidade, incentivo contínuo e amizade demonstrada ao longo de todo o período.

À Professora Doutora Paulina Faria, Professora Associada na Secção de Construção e Hidráulica do DEC/FCT/UNL, co-orientadora científica deste trabalho, gostaria de manifestar um especial obrigado pela sugestão e apresentação do tema, por toda a orientação e ajuda prestada, disponibilidade e incentivo contínuo demonstrado.

À Engenheira Maria Manuela Ribeiro de Lemos Salta, Chefe do NMM, gostaria de agradecer por me permitir utilizar as instalações do Núcleo Materiais Metálicos pela qual é responsável e assim permitir realizar as experiências necessárias para a realização desta investigação.

Ao Engenheiro Arlindo Gonçalves, director do Departamento de Materiais, gostaria de demonstrar o meu agradecimento por me permitir estar a realizar a tese nas instalações do departamento, assim como a integração da minha tese no projecto PIP.

Ao Engenheiro António Bettencourt Ribeiro, Chefe do NB, gostaria de agradecer por me permitir utilizar as instalações do Núcleo Betões pelo qual é responsável e assim permitir realizar as experiências necessárias para a realização desta investigação.

À Engenheira Maria do Rosário da Silva Veiga, Chefe do Núcleo de Revestimento e Isolamentos, gostaria de agradecer pelo material pozolânico fornecido sem o qual teria sido difícil a obtenção dos resultados.

A Professora Ana Velosa do Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro, gostaria de agradecer pelo fornecimento dos dados relativamente à composição química dos materiais utilizados, obtida através de fluorescência de raio-x.

À empresa Lusical, gostaria de agradecer pelo fornecimento de cal hidráulica para a realização das experiências.

À empresa Portucel, gostaria de agradecer pelo fornecimento de material para o estudo e realização das experiências.

À Professora Doutora Márcia Gomes Vilarigues, professora auxiliar do Departamento de Conservação e Restauro, gostaria de agradecer pela sua ajuda na utilização e obtenção de dados da fluorescência de raio-x, sendo assim possível determinar a composição de alguns dos materiais utilizados.

Ao Professor Doutor João Carlos Sotomayor, professor auxiliar do Departamento de Química, gostaria de agradecer pela ajuda prestada ao nível de material, sem o qual seria difícil a realização de alguns dos pontos estudados na tese.

Ao Professor Doutor Fernando Farinha da Silva Pinho, professor auxiliar do Departamento de Engenharia Civil, gostaria de agradecer não só pelo elo de ligação, mas principalmente por me ter ajudado no início deste trabalho, ao nível burocrático, e pelo incentivo demonstrado.

À Engenheira técnica Luzia Barracha, técnica do NMM, gostaria de agradecer por toda a sua ajuda e dedicação demonstrada ao longo do meu estudo realizado nos laboratórios do NMM, nos mais diversos pormenores e situações que se apresentaram e que recorri à sua ajuda indispensável.

Ao colega André Gameiro, Bolseiro do LNEC, gostaria de agradecer pela ajuda prestada na obtenção de artigos e dados bibliográficos, pelas diversas discussões de ideias e dos resultados obtidos.

A todos os técnicos do Núcleo de Materiais Metálicos e Núcleo de Betões (laboratório de ensaios químicos e laboratório de ensaios físicos) gostaria de demonstrar o meu mais sincero e sentido agradecimento por toda a ajuda prestada na elaboração dos diferentes ensaios e na obtenção dos resultados, ajuda esta que sem a qual seria muito difícil levar este estudo até ao fim.

Finalmente, à minha querida família, a todos eles, gostaria de demonstrar o meu maior e profundo agradecimento por todo o apoio moral demonstrado ao longo deste trabalho e da minha vida académica, que me conduziu a este ponto, sem vocês nada disto teria sido possível.

RESUMO

Muitos materiais, ricos em sílica e/ou alumina, em granulometria fina, podem ser utilizados como pozolanas em argamassas e betões. As pozolanas podem ser utilizadas como adições, contribuindo para a optimização das argamassas e dos betões, na medida em que lhes conferem uma melhoria do ponto de vista de algumas características, como a sua durabilidade.

Alguns destes materiais são naturais, sendo os restantes artificiais. As pozolanas naturais necessitam geralmente apenas de um tratamento de redução da granulometria; as artificiais são obtidas após tratamento térmico e, por vezes, também de granulometria. Estas últimas podem resultar de subprodutos industriais, valorizando esses resíduos e contribuindo para a sustentabilidade da construção onde venham a ser aplicados.

De forma a avaliar a viabilidade do seu tratamento e da sua utilização, interessa aferir a reactividade pozolânica destes materiais. Na bibliografia são descritos alguns métodos para determinação deste parâmetro. No entanto, a sua viabilidade para cada tipo de pozolana não está ainda devidamente estabelecida e a sua utilização necessita de ser bem fundamentada.

Assim, neste trabalho fez-se o levantamento dos diversos métodos existentes para avaliação da reactividade pozolânica; aferiu-se a viabilidade destes; aplicaram-se os diferentes métodos a uma mesma pozolana artificial e cada um a diferentes pozolanas.

Com base na análise dos resultados obtidos, concluiu-se que a reactividade das pozolanas está dependente da composição química e mineralógica, percentagem de fase amorfa presente e superfície específica. Relativamente a que ensaio utilizar, concluiu-se que a escolha deve depender da finalidade do estudo da reactividade e da aplicação da pozolana. Assim, se se pretende estudar a viabilidade de utilização de um material como pozolana, o ensaio de Chapelle é o mais indicado; para cimentos pozolânicos, deve-se usar o ensaio normalizado de Fratini; para dimensionamento e determinação de resistência mecânica, o ensaio de Índice de Actividade continua a ser o mais indicado.

Palavras Chaves

Pozolana

Cimento

Cal

Ensaio de reactividade

ABSTRACT

A lot of materials rich in silica and alumina, in fine granulometry, can be used as pozzolans in mortars and concrete. Pozzolans can be used as addition, contributing to the optimization of mortars and concretes, in order to provide an improvement to some characteristics such as the durability.

Materials can be divided in natural and artificial. The natural pozzolans generally need only a physical treatment (grinding to a finer granulometry); the artificial are obtained after thermal treatment and/or grinding treatment. These last ones result, in most cases, from industrial byproducts, therefore, applying these materials increases their value, contributing to the sustainability in construction materials and in their applications.

To assess the reliability of a material, it is of interest to measure the pozzolanic reactivity of such materials. In international and national bibliography there are several methods described but their reliability as a method and which method is best for each situation is not yet established and their use must be justified.

Therefore, during this work a survey was made on several existing methods to evaluate de pozzolanic reactivity, assess the reliability of several methods; apply the different methods to an artificial pozzolan and each of the method to several pozzolans.

Based on the analysis of the obtained results, conclusions show that the pozzolanic reactivity depends on chemical and mineralogical composition, amorphous phase percentage on the material and specific surface. In terms of which test to use, its was concluded that, depending on the purpose of study made, there should be a specific study; so, if studying the reliability of a pozzolan, the Chapelle method is to be use, for pozzolanic cements, the normalized Fratini test is the adequate, but for design purpose the Strength Activity Test is the correct one.

Keywords

Pozzolans

Cement

Lime

Reactivity test

ÍNDICE GERAL

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Enquadramento	1
1.2.	Motivação e Objectivo do Trabalho	1
1.3.	Organização da dissertação	2
2.	UTILIZAÇÃO DE POZOLANAS EM ARGAMASSAS E BETÕES	3
3.	TIPOS DE MATERIAIS COM CARACTERÍSTICAS POZOLÂNICAS	7
3.1.	Classificação e origem do material pozolânico	7
3.1.1.	Pozolanas Naturais	8
3.1.2.	Pozolanas Artificiais	11
4.	MÉTODOS DE ENSAIO PARA AVALIAÇÃO DA REACTIVIDADE POZOLÂNICA	17
4.1.	Reacções químicas das pozolanas	17
4.2.	Factores que influenciam a reactividade pozolânica	18
4.3.	Métodos de análise da reactividade pozolânica.....	19
4.3.1.	Ensaio de Chapelle	20
4.3.2.	Ensaio de Chapelle (versão LCPC).....	22
4.3.3.	Ensaio de Fratini.....	22
4.3.4.	Ensaio de Índice de Actividade	23
4.3.5.	Medição do consumo de portlandite por termogravimetria	24
4.3.6.	Variação da condutividade por medição da resistência eléctrica	24
4.4.	Resumo dos métodos utilizados	25
5.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
5.1.	Materiais	29
5.1.1.	Caracterização Física e Química	29
5.1.2.	Caracterização mineralógica	30
5.2.	Estudo dos diferentes métodos	31
5.2.1.	Ensaio de Chapelle	31
5.2.2.	Ensaio de Chapelle (versão LCPC).....	33
5.2.3.	Ensaio de Fratini.....	34
5.2.4.	Ensaio de Índice de Actividade	35
5.2.5.	Medição do consumo de portlandite por termogravimetria	37
5.2.6.	Variação da condutividade por medição da resistência eléctrica	39

6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
6.1.	Resultados individuais de cada método de ensaio	41
6.1.1.	Ensaio de Chapelle	41
6.1.2.	Ensaio de Chapelle (versão LCPC).....	42
6.1.3.	Ensaio de Fratini.....	44
6.1.4.	Ensaio de Índice de Actividade	46
6.1.5.	Medição do consumo de portlandite por termogravimetria	50
6.1.6.	Variação da condutividade por medição da resistência eléctrica	51
6.2.	Resultados comparativos entre ensaios	52
6.2.1.	Ensaio de Chapelle	52
6.2.2.	Ensaio de Chapelle (LCPC)	57
6.2.3.	Ensaio de Fratini.....	61
6.2.4.	Influência do tipo de ligante nos ensaios de reactividade pozolânica.....	66
6.2.4.	Duração dos ensaios de reactividade pozolânica	67
6.3.	Avaliação da reactividade pozolânica dos materiais analisados	67
7.	CONCLUSÃO	71
7.1.	Considerações Finais	71
7.2.	Trabalhos Futuros	72
8.	BIBLIOGRAFIA.....	73
	ANEXOS.....	77
	ANEXO I – DRX das Pozolanas.....	79
	ANEXO II – DTG das Pozolanas.....	85
	ANEXO III – DTG dos produtos de reacção Chapelle (LCPC)	91
	ANEXO IV – Resultados de condutivimetria	97
	ANEXO V – DRX dos produtos de reacção Chapelle (LCPC).....	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Organização das pozolanas	7
Figura 3.2 - Depósitos de pedra-pomes associados às explosões da Caldeira do Faial	8
Figura 3.3 - Zeólito Natural.....	9
Figura 3.4 - Rocha Sedimentar	9
Figura 3.5 - Extracção de Zeólitos Naturais no estado do Nevada	10
Figura 3.6 - Xisto betuminoso	10
Figura 3.7 - Extracção de pó de sílica	11
Figura 3.8 – Extracção de caulino	12
Figura 3.9 - Argila Expandida	13
Figura 3.10 - Central termoelétrica	13
Figura 3.11 – Anodização de perfis e banhos de anodização	15
Figura 4.1 - Representações esquemáticas de estruturas cristalina e amorfa da sílica	19
Figura 4.2 - Montagem do ensaio de Chapelle	20
Figura 4.3 - Gráfico de avaliação da pozolanicidade segundo o ensaio de Fratini	23
Figura 5.1 - Diagrama ternário com as diferentes composições das pozolanas comparativamente a composições típicas	30
Figura 5.2 - Montagem do ensaio Chapelle	32
Figura 5.3 - Montagem do ensaio de Chapelle (versão LCPC)	34
Figura 5.4 - Erlenmeyer rolhado para teste no ensaio de Fratini	35
Figura 5.5 - Provete antes do ensaio de resistência à flexão	36
Figura 5.6 - Provete após ensaio à flexão.....	36
Figura 5.7 - Ensaio de determinação da resistência à compressão	37
Figura 5.8 - Aparelho de ATG e curva de leitura obtida.....	38
Figura 5.9 - Misturadora e copo com pasta.....	38
Figura 5.10 - Pasta a ser amassada	39
Figura 5.11 - Recipiente contendo a pasta após a cura	39
Figura 5.12 - Caixa com ligações feitas e pastas colocadas	40
Figura 5.13 - Pinça com ligação soldada	40
Figura 5.14 - Placa de níquel	40
Figura 5.15 – Aparelho de aquisição de dados.....	40
Figura 5.16 - Câmara húmida	40
Figura 6.1 - Resultados obtidos no ensaio de Chapelle e comparação do consumo de cal com o valor de referência da norma NF 18-513	41
Figura 6.2 - Gel de sílica formado na reacção do pó de vidro com a cal.....	42
Figura 6.3 - Resultados do ensaio de Fratini referentes aos materiais estudados.....	45
Figura 6.4 – Resultados do MK1 no ensaio de Fratini com diferentes teores (em massa) de substituição de MK na mistura	46
Figura 6.5 - Resultados do Índice Actividade aos 28 dias de acordo com a NP EN 450-1	47

Figura 6.6 - Resultados do Índice Actividade aos 90 dias de acordo com a NP EN 450-1	48
Figura 6.7 - Variação do IA entre os 28 e os 90 dias	48
Figura 6.8 – Observação ao MEV da argamassa MK1, em que além de geles CSH estão presentes CAH.	49
Figura 6.9 - Observação ao MEV da argamassa AE, em que é evidente o material AE pouco envolvido pela pasta de cimento.	49
Figura 6.10 - Variação do consumo de portlandite para o CCA e CV ao longo do tempo	51
Figura 6.11 – Resultados dos métodos Chapelle (vermelho) e de Chapelle – versão LCPC (azul)	53
Figura 6.12 – Relação entre o consumo de cal no ensaio Chapelle Vs concentração de CaO aos 8 dias no ensaio Fratini.....	54
Figura 6.13 – Relação entre o consumo de cal no ensaio Chapelle Vs concentração de OH ⁻ aos 8 dias no ensaio Fratini	54
Figura 6.14 - Relação entre o consumo de cal no ensaio Chapelle Vs concentração de CaO aos 15 dias no ensaio Fratini	55
Figura 6.15 - Relação entre consumo de cal no ensaio Chapelle Vs concentração de OH ⁻ aos 15 dias no ensaio Fratini	55
Figura 6.16 - Relação entre o consumo de cal no ensaio Chapelle (azul) Vs IA aos 28 dias (vermelho).....	56
Figura 6.17 - Relação entre o consumo de cal no ensaio Chapelle (azul) Vs IA aos 90 dias (vermelho).....	56
Figura 6.18 - Reactividade pelo ensaio de Chapelle LCPC Vs a concentração de CaO detectado em solução por titulação aos 8 dias no ensaio de Fratini	58
Figura 6.19 - Reactividade pelo ensaio de Chapelle LCPC Vs a concentração de OH ⁻ detectado em solução por titulação aos 8 dias no ensaio de Fratini	58
Figura 6.20 - Reactividade pelo ensaio de Chapelle LCPC Vs a concentração de CaO detectado em solução por titulação aos 15 dias no ensaio de Fratini	59
Figura 6.21 - Reactividade pelo ensaio de Chapelle LCPC Vs a concentração de OH ⁻ detectado em solução por titulação aos 15 dias no ensaio de Fratini	59
Figura 6.22 - Comparação entre os resultados do ensaio de Chapelle LCPC (azul) Vs os resultados do ensaio de índice de pozolanicidade a 28 dias.....	60
Figura 6.23 - Comparação entre os resultados do ensaio de Chapelle LCPC (azul) Vs os resultados do ensaio de índice de pozolanicidade a 90 dias.....	60
Figura 6.24 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 28 dias e resultados da concentração de CaO para o ensaio Fratini aos 8 dias	62
Figura 6.25 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 28 dias e resultados da concentração de OH ⁻ para o ensaio Fratini aos 8 dias	62
Figura 6.26 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 90 dias e resultados da concentração de CaO para o ensaio Fratini aos 8 dias	63

Figura 6.27 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 90 dias e resultados da concentração de OH- para o ensaio Fratini aos 8 dias	63
Figura 6.28 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 28 dias e resultados da concentração de CaO para o ensaio Fratini aos 15 dias	64
Figura 6.29 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 28 dias e resultados da concentração de OH para o ensaio Fratini aos 15 dias	64
Figura 6.30 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 90 dias e resultados da concentração de CaO para o ensaio Fratini aos 15 dias	65
Figura 6.31 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 90 dias e resultados da concentração de OH para o ensaio Fratini aos 15 dias	65

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 4.1 - Propriedades do MK de acordo com a norma NF 18-513	21
Quadro 4.2 - Características exigidas às cinzas volantes no ensaio de Índice de Actividade (NP EN 450-1)	24
Quadro 4.3 - Análise comparativa dos principais métodos para avaliação da reactividade pozolânica.....	26
Quadro 5.1 - Materiais utilizados e sua designação	29
Quadro 5.2 - Composição química (% em massa) e superfície específica (Blaine) dos materiais ensaiados	29
Quadro 5.3 – Composição mineralógica qualitativa obtida por DRX dos materiais estudados.....	31
Quadro 6.1 - Resultados obtidos no ensaio de Chapelle.....	41
Quadro 6.2 - Resultados do índice de pozolanidade no método Chapelle - versão LCPC	43
Quadro 6.3 - Reactividade pozolânica medida por ATG.....	43
Quadro 6.4 - Comparação de resultados obtidos pelos dois métodos de cálculo no ensaio de Chapelle – versão LCPC	44
Quadro 6.5 - Resultados dos materiais considerados pozolânicos no ensaio de Fratini aos 8 dias	44
Quadro 6.6 - Resultados do ensaio de Fratini aos 15 dias	44
Quadro 6.7 - Resultados dos ensaios à compressão aos 28 e 90 dias de idade de acordo com a NP EN 450-1	46
Quadro 6.8 - Resultados do Índice de Actividade de acordo com a NP EN 450-1.....	47
Quadro 6.9 – Resultados de IA para argamassas com igual espalhamento e com igual quantidade de água.....	50
Quadro 6.10 – Variação do teor de portlandite (em percentagem) ao longo do tempo por ATG.....	50
Quadro 6.11 - Variação do consumo de portlandite ao longo do tempo por ATG.....	50
Quadro 6.12 - Resultados do ensaio de medição da resistividade eléctrica	51
Quadro 6.13 - Resumo dos ensaios realizados de acordo com o tipo de ligante, duração e determinação.....	52
Quadro 6.14 - Consumo de cal no ensaio de Chapelle Vs os dias necessários para detectar a pozolanidade pelo ensaio de Fratini	53
Quadro 6.15 - Comparação dos resultados de Chapelle e de ATG	57
Quadro 6.16 - Comparação dos resultados de Chapelle e de Resistência eléctrica	57
Quadro 6.17 - Comparação da reactividade pozolânica pelo ensaio Chapelle LCPC e os dias a que ocorreu o ensaio de Fratini.....	58
Quadro 6.18 - Comparação dos resultados de ATG e Chapelle LCPC para duas pozolanas	60
Quadro 6.19 - Comparação dos resultados de Condutivimetria e Chapelle LCPC para duas pozolanas	61
Quadro 6.20 - Comparação dos resultados de ATG e Fratini para duas pozolanas	65
Quadro 6.21 - Comparação dos resultados de Condutivimetria e Fratini para duas pozolanas	66

Quadro 6.22 – Classificação dos materiais nos ensaios de avaliação da reactividade pozolânica (1-mais reactivo; 9-menos reactivo)	67
Quadro 6.23 - Classificação dos materiais nos ensaios de reactividade. Notação usada: pozolânico (P) e não pozolânico (NP)	68

ACRÓNIMOS

ATG/DTA – Análise Termogravimétrica

CAH – Aluminato de Cálcio Hidratado

CH – Cálcio Hidratado

CSH – Silicato de Cálcio Hidratado

CASH – Sílico-Aluminato de Cálcio Hidratado

DRX – Difraccção de Raios X

EDTA – ácido Etilenodiamino Tetra-acético

FRX – Fluorescência de Raios X

HR – Humidade Relativa

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

As pozolanas são materiais siliciosos ou sílico-aluminosos amorfos que só por si não apresentam qualquer tipo de propriedades aglomerantes, mas quando misturadas com ligantes hidráulicos e/ou aéreos, juntamente com água, vão originar compostos de grande estabilidade e com propriedades aglomerantes. As pozolanas podem ser divididas em dois grandes grupos: naturais e artificiais. Dentro das artificiais pode-se falar em dois subgrupos: artificiais feitas especificamente para utilização como pozolanas, tal como o metacaulino, e subprodutos industriais ou resíduos, tais como as cinzas volantes de centrais térmicas a carvão, sílica de fumo, resíduos cerâmicos, cinzas de cascas de arroz, entre outros [Sousa Coutinho, 1958; Faria, 2004; Velosa, 2006].

A aplicação destes materiais advém da antiguidade, desde os impérios Grego e Romano, onde grandes obras foram feitas, tendo algumas sobrevivido até hoje, como é o caso do Panteão na cidade de Roma. No entanto, na idade média a aplicação destes materiais entrou em declínio, tendo a sua aplicação e utilização sido reintroduzida apenas nos finais do século XVIII. Com o advento do cimento Portland, o uso das pozolanas nas argamassas e betões entrou em declínio. Porém, nas últimas décadas voltou-se a assistir a um grande interesse na sua utilização, tendo sido novamente reintroduzidas devido aos benefícios que acrescentam, tanto em termos ambientais como ao nível da resistência e da durabilidade das argamassas e betões de ligantes minerais.

1.2. Motivação e Objectivo do Trabalho

As pozolanas são materiais cuja aplicação em argamassas e betões remonta a milénios atrás e que, além de poderem substituir parcialmente os ligantes minerais utilizados na constituição desses produtos compósitos, conferem melhorias significativas nas suas características, nomeadamente em termos de resistência à acção directa da água e aos agentes agressivos no meio ambiente.

Actualmente assiste-se a uma cada vez maior preocupação com as questões energéticas, as emissões de poluentes e o consumo de recursos naturais, nomeadamente na produção de ligantes minerais, como a cal ou o cimento Portland. Além disso, os requisitos de durabilidade impostos às estruturas de betão ou às argamassas para os seus diversos fins são maiores. Também há a necessidade de uma maior compatibilidade e reversibilidade entre os materiais de reparação e de conservação com os elementos existentes no património construído. Acresce ainda a existência de diferentes tipos de subprodutos industriais, alguns considerados resíduos, que podem ser usados como pozolanas.

Face a esta conjuntura, considerou-se de interesse estudar a aplicação de diferentes métodos de ensaio usados na determinação da reactividade pozolânica, em particular a avaliação das suas limitações e vantagens face à heterogeneidade de materiais com potenciais características pozolânicas. Este estudo apresenta um outro objectivo implícito, que é o de permitir aferir a viabilidade da utilização de novos materiais como pozolanas e assim diminuir a percentagem de ligantes minerais utilizados em argamassas ou betões, contribuindo para a valorização de novos subprodutos e resíduos industriais, diminuindo o volume desses materiais a depositar em aterro.

Assim, o principal objectivo deste trabalho consistiu em avaliar as potencialidades de diferentes métodos de análise da reactividade pozolânica, aplicando-os a diversas pozolanas, procurando aferir as potencialidades de cada método em termos de exequibilidade, material e períodos de tempo necessários. Para além destes aspectos pretendeu-se avaliar qual(ais) o(s) método(s) mais adequado(s) a cada grupo de pozolanas, aferindo a representatividade na avaliação da reactividade pozolânica dos materiais estudados.

1.3. Organização da dissertação

A presente dissertação está organizada em sete (7) capítulos e cinco (5) anexos.

No primeiro capítulo apresenta-se uma breve introdução, dividida em três subcapítulos, enquadramento, motivação e objectivo e organização do trabalho.

No segundo capítulo é feita uma introdução histórica ao tema assim como a descrição dos benefícios da utilização das pozolanas em materiais ligantes.

No terceiro capítulo é feito um levantamento e breve descrição dos diferentes tipos de materiais pozolânicos existentes actualmente, características, origens e tratamentos necessários.

No quarto capítulo apresentam-se e estudam-se todos os factores que estão na base da reactividade pozolânica, nomeadamente os materiais envolvidos e produtos obtidos, assim como os factores que influenciam a reactividade. Também é feita uma compilação dos principais métodos utilizados para estudar e quantificar a reactividade pozolânica.

No quinto capítulo são tratadas as características dos diferentes materiais estudados, bem como apresentados os protocolos utilizados para testar a pozolanicidade de cada um dos materiais.

No sexto capítulo são apresentados e tratados os resultados obtidos, é feita a sua comparação e verificação de correlação. Com base nos resultados obtidos são extraídas conclusões e considerações sobre os diferentes métodos aplicados.

No sétimo e último capítulo, são feitas as considerações finais sobre os resultados obtidos e sobre os diferentes métodos utilizados. São também indicados futuros trabalhos que se sugere serem realizados.

Nos anexos estão apresentados os resultados dos ensaios DRX e ATG das pozolanas e dos produtos de reacção do ensaio Chapelle (LCPC), como do ensaio de condutivimetria.

2. UTILIZAÇÃO DE POZOLANAS EM ARGAMASSAS E BETÕES

Vários autores relacionam a origem do nome pozolana com a região de Pozzuoli, situada na região de Nápoles, perto do monte Vesúvio e onde existe uma rocha vulcânica com propriedades pozolânicas.

Uma das primeiras referências históricas que existe acerca do emprego de materiais pozolânicos foi escrita por Vitruvius (Marcus Vitruvius Pollio, arquitecto romano) [Maciel, 2007]. Na sua obra refere os tipos de materiais de construção usados na época (incluindo os pozolânicos), a sua origem (arenosos, vulcânicos...) e as suas propriedades/aplicabilidades; também verificou que estas apareciam em sítios onde existiam fumarolas (fontes de calor e que apresentavam um cheiro intenso a enxofre) nas bases de vulcões, ou em sítios em que *“viram os ardores invadindo os seus campos, parece certo que também a violência arrebatou do tufo e da terra o elemento líquido, do mesmo modo que o retira da cal nos fornos”* [adaptado de Maciel 2007], relacionando assim a presença de pozolanas ou material pozolânico com o calor. Temos como referência para obras de betão da época romana o Panteão em Roma com a sua cúpula de betão aligeirado, onde se utilizou cal aérea e pozolana misturadas com tufo vulcânico como agregado, de modo a que o peso da estrutura fosse menor.

Com a idade média não houve qualquer tipo de evolução no estudo nem no melhoramento dos ligantes utilizados, sendo que a evolução seguinte aconteceu somente no século XVIII, com John Smeaton em 1756 com a descoberta da cal hidráulica, obtida da calcinação dum calcário margoso. Aliás, o trabalho desenvolvido por Smeaton evidenciou que a qualidade da cal para obras hidráulicas estava relacionada com o teor de argila no calcário [Coutinho, 1958]. Seguiram-se os trabalhos desenvolvidos por Louis Vicat em 1812 na elaboração da relação entre o teor de argila e a cal a cozer, de modo a se ter uma cal hidráulica de melhor qualidade. A evolução nos ligantes minerais continuou com Joseph Aspdin, que em 1824 inventa o cimento Portland.

A introdução do cimento Portland na construção, que era considerado um material de grande durabilidade, fez com que fossem caindo em desuso os ligantes mais antigos, nomeadamente as cais e as cais com pozolanas [Sousa Coutinho, 1958; Callejas, 1958].

No entanto, o tempo veio a demonstrar que a introdução de pozolanas permitia melhorar a durabilidade de argamassas e betões de cimento aos ataques químicos e, em alguns casos, aumentar a sua resistência mecânica.

Massazza [1998] defende que as pozolanas embora não eliminem por completo os problemas de durabilidade, vão melhorá-la no sentido em que a sua adição permite diminuir a permeabilidade, a absorção e a difusão iónica nos betões. Contribuem ainda para melhorar o comportamento do betão ao ataque de cloretos e sulfatos, mas isso está dependente do tipo de catião a que esses aniões estejam ligados e da sua concentração. Também vão melhorar a durabilidade quando o betão é exposto a ciclos de gelo-degelo, embora a partir de um certo número de ciclos e de uma determinada velocidade a que se repitam os ciclos, não se detectam melhorias significativas na resistência ao gelo-degelo.

Por outro lado, Stunup [1983] defende que a utilização de cinzas volantes em cimentos ASTM tipo II e IV vai ajudar a controlar o aumento da temperatura de hidratação do cimento e assim evitar a

sua retracção. Este autor refere ainda que a substituição de 25% da massa de cimento Portland por cinza volante é eficaz na diminuição das expansões provocadas pela reacção álcalis-sílica (RAS). Para além destes efeitos na durabilidade de materiais de matriz cimentícia, as cinzas volantes têm efeitos também ao nível da redução da porosidade das pastas.

Kumar Mehta [1983] defende o uso de resíduos industriais que apresentem características pozolânicas em substituição (em massa) do cimento Portland, justificando a sua recomendação com base em pressupostos da engenharia, devido aos benefícios já referenciados pela sua utilização, quer ao nível ecológico, económico e energético.

Para além dos usos no cimento Portland, as pozolanas apresentam uma outra vertente que é a da aditivação de argamassas de cal aérea. Estas argamassas têm um grande potencial nomeadamente em termos da conservação e restauro de edifícios antigos. Dado que na maior parte dos edifícios antigos o tipo de ligante utilizado é de origem aérea, a aplicação de argamassas de substituição com base em cal aérea com pozolanas surge como uma possibilidade de, mantendo o mesmo tipo de materiais ao nível arquitectónico, e tal como foi realizado em argamassas milenares [Santos Silva, 2006], conseguir resultados que assegurem uma maior protecção e compatibilidade com as paredes e revestimentos antigos.

A utilização de materiais pozolânicos com ligantes aéreos é um tema que tem merecido em Portugal um grande interesse nos últimos anos. Faria [Faria, 2004], estudou argamassas de cal aérea com diversas pozolanas, com um traço volumétrico de 1:3 em termos de cal aérea+pozolana: areia, tendo concluído que há um aumento da qualidade e do campo de aplicação das argamassas com a introdução das pozolanas, devido ao melhor comportamento mecânico (aderência ao suporte e resistências), como ao nível de capilaridade, e à resistência aos ataques químicos por parte de cloretos e sulfatos. No entanto, todos estes benefícios estão dependentes do tipo de pozolana, do traço das argamassas e das condições de cura empregues.

Velosa [Velosa, 2006] também efectuou estudos na aplicação de materiais pozolânicos em argamassas de ligante aéreo, tendo verificado também que havia uma melhoria do comportamento das argamassas com a aplicação deste tipo de materiais. Este trabalho permitiu verificar a aplicabilidade de diferentes tipos de pozolanas em argamassas sobre suportes de alvenaria antiga.

Os benefícios que advêm do uso das pozolanas em argamassas são diversos sendo o mais directo o aumento da resistência mecânica quer nas argamassas de cimento Portland como nas de cal, devido à diminuição da quantidade de portlandite presente, uma vez que esta reage com os aluminosilicatos das pozolanas para formar CSH¹, CAH e CASH, compostos que apresentam características hidráulicas e de maior resistência mecânica quando comparados com a portlandite [Massazza 1993].

Ainda de acordo com Massazza [Massazza 1998], a aplicação de pozolanas vai diminuir os efeitos da retracção devido à secagem da argamassa, assim como o efeito da fluência, embora neste caso haja um teor óptimo a partir do qual volta a aumentar com o incremento no teor de pozolana.

¹ Em química do cimento é usual definir os compostos anidros ou hidratados por siglas, em que C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, H=H₂O, C=CO₃, S=SO₄

Mas a maior vantagem por parte do uso destes materiais nos ligantes minerais é, como referido anteriormente, o aumento que permite da durabilidade face aos seguintes agentes:

- Carbonatação;
- Lixiviação;
- Ataque químico por cloretos e por sulfatos;
- Reacção álcalis-agregado;
- Gelo/degelo.

No entanto, a durabilidade e resistência a estes factores estão dependes do teor e tipo de pozolanas utilizadas em substituição do ligante, e do seu comportamento em determinadas condições de exposição.

Na área do betão em Portugal vários trabalhos têm também demonstrado o bom desempenho da introdução de materiais pozolânicos em substituição do cimento Portland. Santos Silva [Santos Silva, 2005] por exemplo evidenciou as potencialidades do uso de cinzas volantes e de metacaulino na prevenção do desenvolvimento da reacção alcalis-sílica (RAS).

3. TIPOS DE MATERIAIS COM CARACTERÍSTICAS POZOLÂNICAS

As pozolanas são materiais que, em geral, se caracterizam por terem na sua constituição um grande teor de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), mas também por apresentarem outras características, como um teor elevado de fase amorfa e grande superfície específica. Largent [Largent, 1978] na sua tese refere que as pozolanas devem apresentar:

- acidez, isto é, uma grande quantidade de sílica e alumina;
- uma elevada fase vítrea (ou amorfa);
- uma elevada superfície específica.

Também Sousa Coutinho [Sousa Coutinho, 1958] defende a composição rica em sílica e alumina para as pozolanas, assim como uma finura elevada (i.e., maior superfície específica); refere ainda que a fase vítrea (amorfa) do material é que é responsável pela sua reactividade. Como todos estes factores vão influenciar a reactividade, vão ser considerados em capítulos seguintes.

Os métodos de ensaio mais usados para a caracterização físico-químicas das pozolanas incluem a espectroscopia de fluorescência de raios X para a determinação da composição química, os métodos de Blaine ou BET (Brunauer – Emmett – Teller) para a determinação da superfície específica, e o ensaio de Florentin ou de determinação do resíduo insolúvel para quantificação da fase vítrea. Todos estes métodos podem avaliar a potencialidade de um material como potencial pozolana mas não quantificam a sua reactividade; são portanto úteis para caracterizar um material, mas não para determinar a sua reactividade como aditivo pozolânico.

3.1. Classificação e origem do material pozolânico

As pozolanas podem ser divididas em dois grandes grupos, naturais e artificiais, assim como em diferentes subgrupos (figura 3.1) [Massazza 1998].

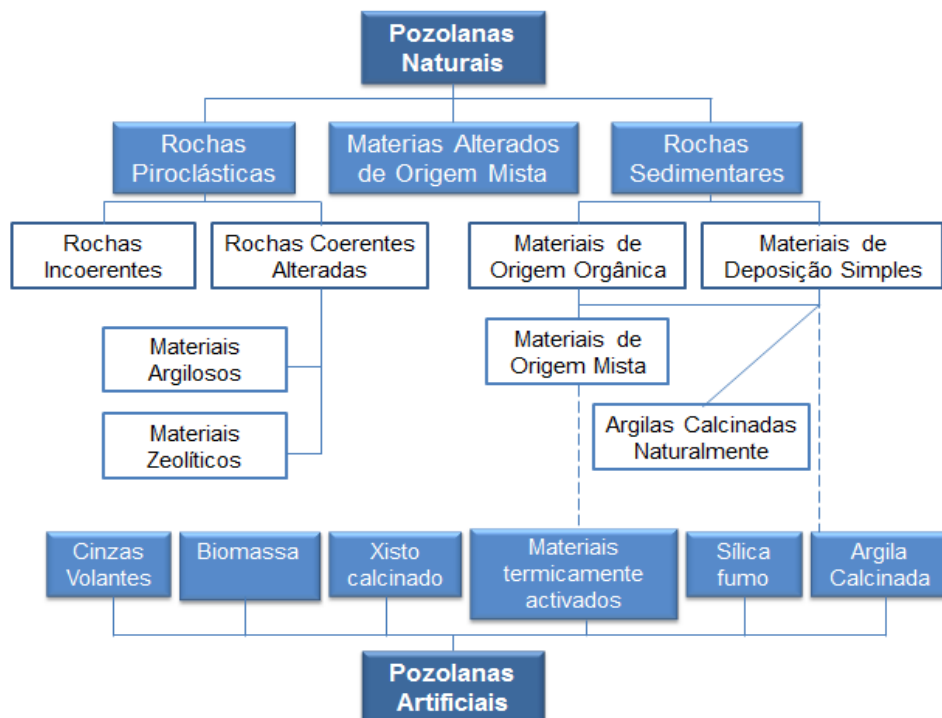


Figura 3.1 - Organização das pozolanas
(com base em [Massazza 1998])

Nos subcapítulos seguintes, sem se ser exaustivo, vão ser apresentados os principais tipos de pozolanas divididas em naturais e artificiais. Os tipos que vão ser tratados referem-se aos tipos mais importantes e, também em alguns casos, com potencialidade de utilização no nosso País.

3.1.1. Pozolanas Naturais

- *Rochas vulcânicas incoerentes*

Como rochas incoerentes temos os tufos e pedra-pomes; as mais conhecidas em Portugal são as provenientes dos Açores e da República de Cabo Verde (Ilha de Santo Antão) (Figura 3.2).

De acordo com Sousa Coutinho [1958], estas têm como origem cinzas vulcânicas soltas ou consolidadas em tufos, e podem ter origem em lavas ácidas ou neutras, tais como os riolitos² e andesitos³. No entanto, também há conhecimento de pozolanas constituídas por tufos basálticos alterados. As provenientes de Santo Antão têm origem em lavas ácidas e são porosas, pouco densas e claras; já as provenientes dos Açores apresentam uma grande heterogeneidade ao nível da composição e acidez, com uma reactividade muito variável.



Figura 3.2 - Depósitos de pedra-pomes associados às explosões da Caldeira do Faial
(in <http://geocrusoe.blogspot.com/2008/06/pedra-pomes-espuma-traqutica.html>)

² Rocha vulcânica ácida equivalente extrusiva a granitos, com mais de 72 por cento SiO₂, K-feldspato normativo predominante nos feldspatos.

³ Rocha vulcânica intermediária, calcialcalina, de cores cinza a cinza escuro, muitas vezes com textura porfírica, composta essencialmente por feldspatos, dos quais mais de 2/3 deve ser de plagioclásio ácido, e por minerais máficos, piroxênios e hornblenda, que podem ser subordinados nos andesitos leucocráticos

- Zeólitos naturais

Perraki [Perraki, 2010] define zeólitos como minerais aluminossilicatados com uma estrutura cúbica em forma de jaula e que apresentam uma grande superfície específica interna e externa. Esta grande superfície específica é a base para a reactividade elevada destes materiais. Na Alemanha este material é denominado de Trass (Figura 3.3).



Figura 3.3 - Zeolito Natural
(in <http://www.g1000filtrantes.com>)

- Materiais alterados de origem argilosa e mista

São materiais obtidos da mistura de materiais de origens diversas, como vulcanitos, detríticos ou diatomáceos. Quer isolado ou em misturas, os materiais de origem argilosa podem ser utilizados tal qual ou após activação térmica (calcinação) (Figura 3.4).

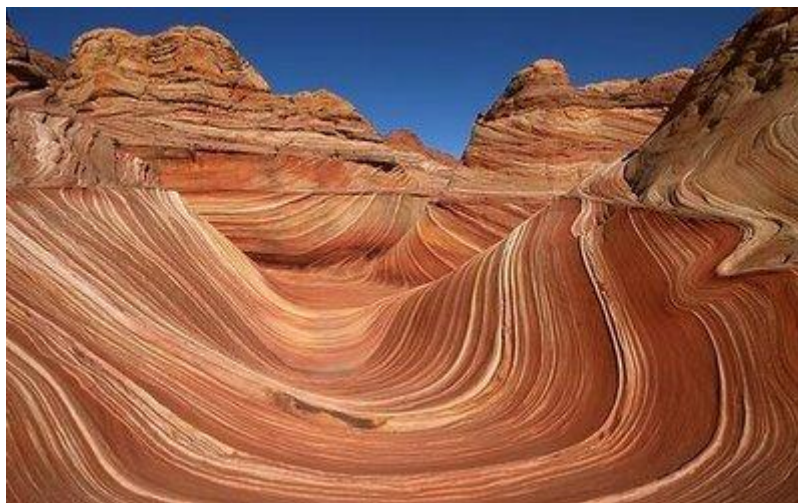


Figura 3.4 - Rocha Sedimentar
(in http://guerraquimica.blogspot.com/2009_09_01_archive.html)

- Provenientes de materiais de origem sedimentar orgânica

As diatomáceas, ou diatomites, são rochas sedimentares “*formadas pela deposição de carapaças siliciosas de diatomícias, (...) constituídas essencialmente por sílica hidratada, muito reactiva com a cal...*” [Sousa Coutinho, 1958]. Existem em vários Países na Europa, nomeadamente em Portugal, Itália, Dinamarca e Alemanha (Figura 3.5).



Figura 3.5 - Extracção de Zeolitos Naturais no estado do Nevada
(in <http://www.elkorose.com/vivian.html>)

- Argilas calcinadas naturalmente

As argilas betuminosas, ou gás de xisto ou *shale*, são materiais que ao entrarem em contacto com o ar, auto-inflamam, que originam elevadas temperaturas que vão activar os minerais argilosos, pouco reactivos naturalmente, presentes na sua composição (Figura 3.6).



Figura 3.6 - Xisto betuminoso
(in <http://www.uvm.edu/~inquiryb/webquest/sp08/shoffman/examples%20of%20rocks.html>)

- Finos de agregados siliciosos reactivos

Este tipo de material obtém-se de resíduos de moagem e britagem de rochas siliciosas com quartzo deformado ou microcristalino, como exemplo o material “farinha de sílica”⁴, aplicado em betões de alto desempenho.

De acordo com Morsy [2010], este tipo de material é utilizado em conjunto com o cimento, de modo a ser aplicado em situações onde a temperatura a que está sujeito o cimento seja acima de 100°C⁵.

Chang [2009] verifica que a aplicação deste tipo de material em RPC (reactive powder concrete) melhora o comportamento mecânico, especialmente se o material for curado em ambiente com elevada temperatura e humidade relativa (85 °C e HR superior a 85%) (Figura 3.7).

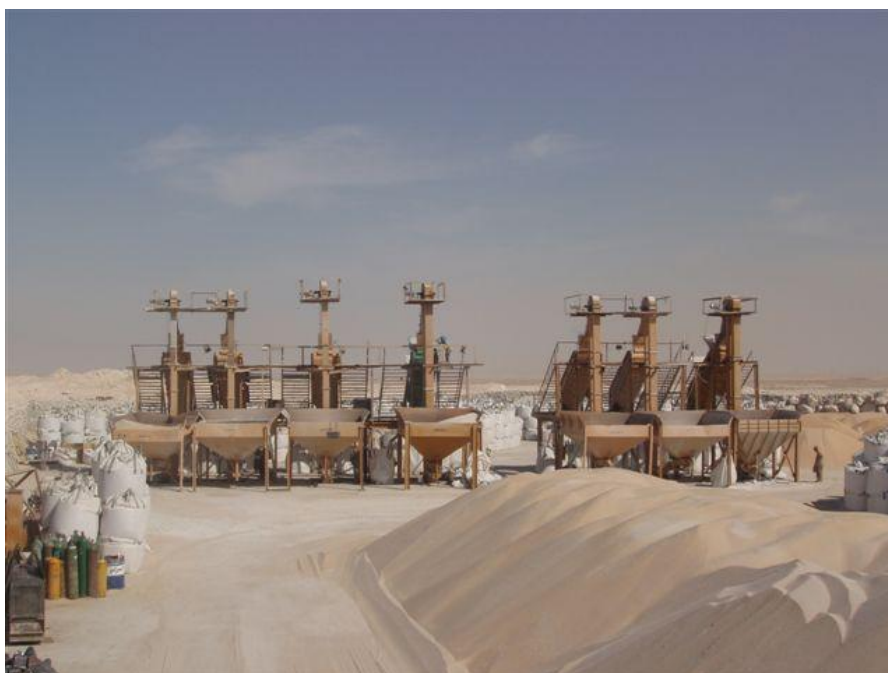


Figura 3.7 - Extracção de pó de sílica

(in http://www.manufacturer.com/cimages/product/www.itrademarket.com/1115/y/96699_hofufplant091.jpg)

3.1.2. Pozolanas Artificiais

As pozolanas artificiais são materiais obtidos por processos industriais envolvendo calcinação (por exemplo, o metacaulino) ou provenientes de subprodutos industriais (por exemplo, cinzas volantes, pó de vidro ou lamas industriais).

⁴ Na literatura internacional denomina-se sílica flour, devido à sua finura

⁵ De acordo com o autor, o cimento tem bom comportamento mecânico e entre os 100-400°C a reactividade pozolânica acelera. Existem empresas especializadas em produtos para exploração petrolífera que fornecem produtos cimentícios onde é utilizada a farinha de sílica como adjuvante.

- Metacaulino

Este material é obtido pelo tratamento térmico, a temperaturas entre cerca de 600°-850° C [Faria, 2004; Sabir, 2001] de argilas cauliníticas. A caulinite é um mineral que tem a fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e é originada pela alteração de rochas feldspáticas (Figura 3.8.).



Figura 3.8 – Extração de caulino

A produção de metacaulino é normalmente realizada num forno rotativo em que a água, que se encontra na forma de hidróxido, evapora através da desidroxilação, resultando um silicato de alumínio amorfo, instável e muito reactivo. Dependendo da granulometria final do material calcinado, é usual uma moagem final para tornar os seus grânulos mais finos.

- Argila Expandida

A argila expandida é um material cerâmico que é produzido a partir da expansão de argila natural num forno rotativo. Ao ser aquecida a altas temperaturas, geram-se gases que provocam a expansão da argila e a formação de grânulos com microporos, que lhe dão leveza e conferem um alto isolamento térmico. (Figura 3.9)

A argila expandida é um material que tem sido utilizado essencialmente como agregado, na produção de betões leves, e como agente filtrante de água devido à sua elevada área superficial. É um material com formato esférico, com estrutura interna microporosa e a superfície exterior mais densa e rígida.

Devido à génese e composição existe potencialidade de este material ser pozolânico; no entanto, como se trata dum material calcinado a temperatura muito elevada (maior que 1000°) podem ocorrer transformações de fase de alguns dos seus compostos que, após o arrefecimento, originam compostos cristalinos que diminuem aquele potencial [Zhang, 1990]



Figura 3.9 - Argila Expandida
(in <http://www.fornobravo.com/forum/attachments/8/8392d1218530425-expanded-clay-insulation-ok-f1231-expanded-clay.jpg>)

- Cinzas Volantes de Carvão

As cinzas volantes são materiais finos e leves gerados a partir da combustão de carvão mineral, e obtidas nos despoeiradores das centrais térmicas a carvão para produção de energia eléctrica. A matéria volátil é queimada e as impurezas presentes no carvão, tais como argilas, quartzos, xistos e feldspatos, fundem-se e ficam suspensas no gás de queima. Ao passarem para uma fase mais fria, estas vão solidificar em forma esférica, formando assim o material que compõe as cinzas volantes. Estas são sujeitas normalmente a tratamento mecânico de moagem para aumentar a sua superfície específica. (Figura 3.10)



Figura 3.10 - Central termoeléctrica

- Cinza de Matéria Orgânica (Biomassa, Casca de Arroz)

As cinzas de matéria orgânica são geradas a partir da queima de materiais orgânicos resultantes de resíduos agro-industriais, como por exemplo madeira ou cascas vegetais. Estas cinzas são um problema ao nível ecológico, dada a sua dureza, fibrosidade e abrasividade. Por serem materiais ricos em sílica amorfa podem ser valorizadas em vez de serem depositadas em aterro. No entanto, estas cinzas só terão valor económico se apresentarem elevada área específica, reduzido tamanho [HOFFMANN *et al.*, 1999], que por sua vez irão influenciar na reactividade pozolânica.

Para a obtenção da sílica, a partir das cinzas de casca de arroz ou de biomassa, segundo POUHEY [2006], além do processo de simples combustão, a sílica pode ser obtida através de tratamentos físico-químicos, seguidos de queima e através de processo microbiológicos.

A incorporação destes materiais como pozolanas pode trazer benefícios, quer em termos da melhoria do desempenho dos betões e das argamassas, quer pela eliminação de um resíduo do meio-ambiente [Almeida *et al.*, 2010].

- Vidro moído

O vidro é um material amorfo obtido pela calcinação a altas temperaturas ($\approx 1200^{\circ}\text{C}$) de materiais ricos em sílica com aditivos, como o carbonato de cálcio ou o carbonato de sódio

Devido a ser um material essencialmente constituído por sílica, com alguma alumina, e apresentar-se no estado amorfo, tem após moagem um grande potencial como pozolana [Fragata, 2006].

- Lamas da indústria transformadora das rochas ornamentais

A indústria transformadora das rochas ornamentais produz anualmente uma elevada quantidade de resíduos, denominados lamas. Em Portugal em 2001 essa produção rondava as 600 mil toneladas. Estas lamas são provenientes de rochas carbonatadas, de graníticas ou de ambas. No caso das rochas “graníticas”, que são mais duras, é utilizado no corte - para além da água e das serras com dente de diamante - a gralha de aço e cal hidráulica. Assim, estes constituintes entrarão também, para além do pó da própria pedra, na composição das lamas [Oliveira, 2005].

Estes materiais por serem finos e conterem compostos silicoaluminosos podem, após activação térmica, ter propriedades pozolânicas (exemplo semelhante é a rocha de xisto calcinada).

- Lamas de anodização

Na produção de perfis de alumínio é efectuado um processo de protecção da superfície contra a corrosão denominado de anodização, que consiste num processo electroquímico que transforma a superfície do alumínio em óxido de alumínio numa solução aquosa e ácida de electrólitos. Neste processo de anodização é produzido um subproduto industrial rico em alumina (Al_2O_3), cujo aproveitamento é vantajoso quer a nível económico como ecológico, dado ser menos um contaminante⁶ em aterros sanitários. (Figura 3.11)

⁶ O alumínio é conhecido por originar problemas ao nível do sistema nervoso central.

A alumina é um elemento pozolânico extremamente reactivo, nas condições mineralógicas certas, podendo ser utilizado na produção de clínqueres aluminosos como material pozolânico [Ewais 2009].

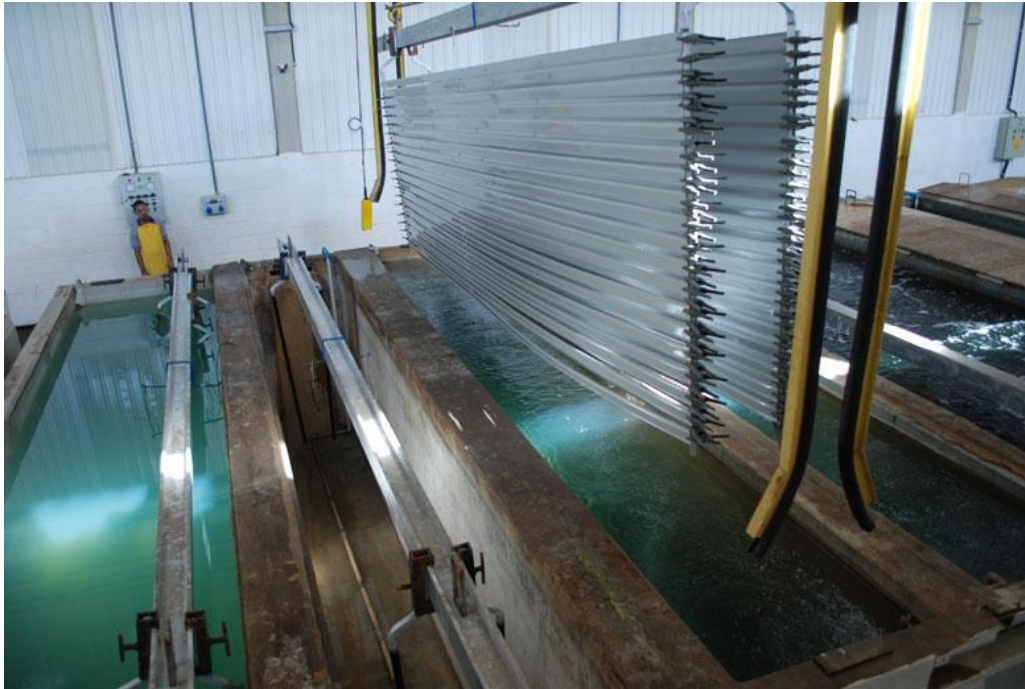


Figura 3.11 – Anodização de perfis e banhos de anodização
(in <http://www.perfilcm.com.br/2012/anodizacao.php?id=1>)

4. MÉTODOS DE ENSAIO PARA AVALIAÇÃO DA REACTIVIDADE POZOLÂNICA

4.1. Reacções químicas das pozolanas

Os ligantes minerais consoante a forma como fazem a presa dividem-se em dois tipos:

- Ligantes hidráulicos: p. ex: cimento Portland ou a cal hidráulica;
- Ligantes aéreos: p. ex: cal aérea.

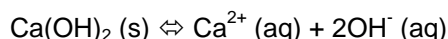
Qualquer um dos tipos de ligantes anteriormente referidos tem em comum um produto de reacção, embora em quantidades completamente distintas, que é a portlandite ou hidróxido de cálcio. O cimento Portland liberta este produto quando hidratado, enquanto as cals têm-no na sua constituição, e este vai ser um dos reagentes imprescindíveis à reacção pozolânica [Sousa Coutinho, 1958; Callejas, 1958].

Sousa Coutinho [1958] define como reactividade pozolânica “a *capacidade de um material em se combinar quer com o hidróxido de cálcio quer com os constituintes do cimento hidratado*”. A reactividade pozolânica baseia-se em dois parâmetros: a quantidade máxima de hidróxido de cálcio que uma pozolana consome e a velocidade a que a reacção ocorre [Massazza, 1993].

A reacção pozolânica é uma reacção complexa que envolve um meio aquoso com diferentes materiais sólidos. Quanto maior a estrutura amorfa da pozolana, maior será a sua interacção com a portlandite e mais depressa ocorre a reacção. Desta vão originar-se os seguintes produtos em diferentes percentagens mássicas: silicatos de cálcio hidratado (CSH), silicoaluminatos de cálcio hidratados (CASH) e aluminatos de cálcio hidratado (CAH) [Callejas, 1958].

Para compreender-se a reacção pozolânica e o seu mecanismo, deve verificar-se o que se passa ao nível das reacções químicas envolvidas.

Em primeiro lugar há a considerar a contribuição da portlandite para essa reacção; a portlandite dissocia-se segundo:



O anião OH^- em solução “ataca” a estrutura dos silicatos da pozolana, dissociando parcialmente os seus constituintes principais (SiO_2 – sílica e Al_2O_3 – alumina), tornando-os instáveis em termos eléctricos. Esta reacção de ataque alcalino é favorecida pela estrutura amorfa da pozolana, isto é, quanto maior a estrutura amorfa mais fácil se torna a sua dissociação. Aqueles óxidos depois vão reagir com o ião Ca^{2+} e os grupos hidroxilo (OH^-) formando silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, que têm propriedades ligantes [Santos Silva, 2005].

Conforme a composição da pozolana, assim vão originar-se diferentes tipos de produtos hidratados. Por exemplo, materiais ricos em sílica amorfa, como a sílica de fumo ou a cinza de casca de arroz, originam silicatos de cálcio de fórmula geral $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, ou CSH [Yu, 1999].

Substituindo materiais ricos em sílica por outros de componente mais argilosa, como o metacaulino, vai-se diminuir a quantidade de SiO_2 e aumentar a quantidade de Al_2O_3 e Fe_2O_3 no sistema. Esta alteração vai modificar os produtos de reacção/hidratação, i.e. o CSH deixa de ser o

único produto de reacção e formam-se novos compostos como a stratlingite (C_2ASH_8) ou o aluminato de cálcio hidratado (CAH) [Billong, 2011].

Constata-se assim que após o ataque do ião hidroxilo à estrutura da pozolana, os produtos de reacção formados vão estar relacionados com a composição química dos materiais de partida.

4.2. Factores que influenciam a reactividade pozolânica

Massazza [Massazza, 1993] refere que os principais factores que vão influenciar a reactividade pozolânica são:

- A natureza das fases activas: de modo a exemplificar o papel das diferentes fases activas, dá o exemplo da herschelite e da analcime (dois minerais zeolíticos), em que a herschelite é mais reactiva que a analcime. Um outro exemplo ocorre entre a cristobalite e o quartzo (ambos presentes nas pozolanas estudadas), minerais constituídos por sílica, mas em que a cristobalite apresenta uma maior reactividade que o quartzo;

- A percentagem das fases activas nas pozolanas: como é óbvio, a percentagem de fases activas contidas numa pozolana vai influenciar a percentagem de cal consumida, contrariamente a uma menor percentagem de fases cristalinas (quartzo, sanidina, mulite, entre outros);

- A percentagem de SiO_2 presente nas fases activas: verificou-se também que a percentagem de SiO_2 , que pode ser entre 45% e 85%, presente nas fases activas vai influenciar a percentagem de cal consumida, no entanto não se deve negligenciar a influência de outros compostos, como a alumina;

- A razão pozolana-cal presente na mistura: trabalhos desenvolvidos mostram que quando se diminui a razão cal-pozolana, a percentagem de cal consumida aumenta. Verificou-se também que a percentagem de cal consumida pelas pozolanas mais reactivas também aumenta comparativamente às menos reactivas;

- A superfície específica: verifica-se que a reactividade a curto prazo está mais dependente da superfície específica da pozolana, enquanto a reactividade a longo prazo está mais dependente da composição química e mineralógica das pozolanas. São também referidos estudos em que a velocidade de reacção é proporcional ao quadrado da superfície específica;

- A temperatura: o aumento de temperatura enfatiza a velocidade da reacção cal-pozolana mas não modifica as diferenças de comportamento devido às diferentes naturezas de cada pozolana. Verificou-se que entre 50°C e 90°C o consumo de cal é muito rápido (24h), mas que este comportamento não é linear; por exemplo aos 70°C verifica-se um decrescimento de consumo comparando com os 60°C.

Através dum ataque ácido ao material sólido que resulta da reacção pozolânica, é possível determinar a fracção da pozolana que reagiu. Essa determinação é possível porque os compostos hidratados são solúveis em ácido, enquanto a pozolana é insolúvel.

De acordo com Sheishi Goto [1992] a solubilidade da sílica e da alumina aumentam com o aumento do pH. Durante a reacção, origina-se um ataque por parte do ião OH^- da cal em solução às ligações internas da estrutura molecular da pozolana. De acordo com os trabalhos de Morrow [2008] e Harrison [2000 e 2001] mostram que a solubilidade dos aluminosilicatos está dependente do pH (quanto mais afastado o pH se encontra do equilíbrio, maior a dissolução), uma diferente solubilidade

entre a sílica e a alumina (a alumina apresenta maior solubilidade relativamente à sílica [Morrow, 2008]), da periodicidade da estrutura (ou ordem de longo alcance)⁷ e o facto das estruturas amorfas apresentarem, comparativamente às estruturas cristalinas, uma menor densidade atómica. (Figura 4.1)

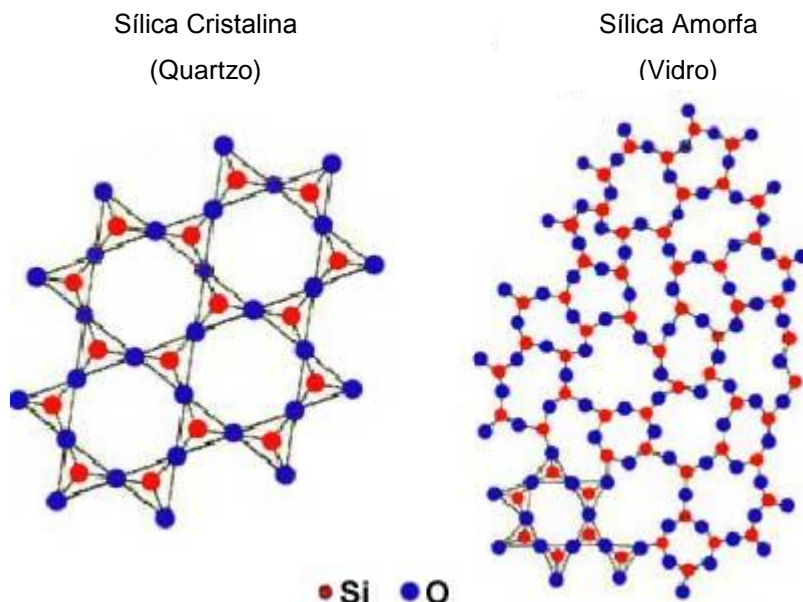


Figura 4.1 - Representações esquemáticas de estruturas cristalina e amorfa da sílica
(in <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/solidstate.htm>)

4.3. Métodos de análise da reactividade pozolânica

Neste capítulo analisar-se-ão diversos métodos de avaliação de reactividade pozolânica, que foram seleccionados com base na sua relevância em termos bibliográficos:

- Método de Chapelle;
- Método de Fratini;
- Índice de Actividade;
- Consumo de portlandite por análise termogravimétrica;
- Diminuição da condutividade por medição da resistência eléctrica.

Todos estes métodos baseiam-se nos pressupostos anteriormente referidos, ou seja, na capacidade das pozolanas em combinarem-se com o hidróxido de cálcio formando silicatos e aluminatos de cálcio com propriedades ligantes. A diferença entre os diferentes métodos encontra-se essencialmente nas proporções dos reagentes e na forma como é medida a cal consumida.

⁷ Uma estrutura cristalina apresenta uma ordem de longo alcance e encontra-se num estado de equilíbrio, já uma estrutura amorfa não tem a periodicidade da estrutura cristalina, logo está em desequilíbrio, o que vai facilitar a sua reacção.

4.3.1. Ensaio de Chapelle

Este ensaio foi desenvolvido pelo engenheiro J. Chapelle [1958], num estudo da reacção sulfocálcica em escórias e pozolanas. Neste método, Chapelle avaliou a quantidade de cal consumida, em grama de cal por grama de material em ensaio. O ensaio consistia em colocar 1 g de cal em solução de 200 ml de água destilada e descarbonatada, colocada a ferver com refrigeração durante 48h. Mais tarde foram introduzidas alterações por Largent [1978], em que numa tentativa de aumentar a reacção e o contacto entre as fases, introduziu a agitação mecânica da solução em ebulição. (Figura 4.2)

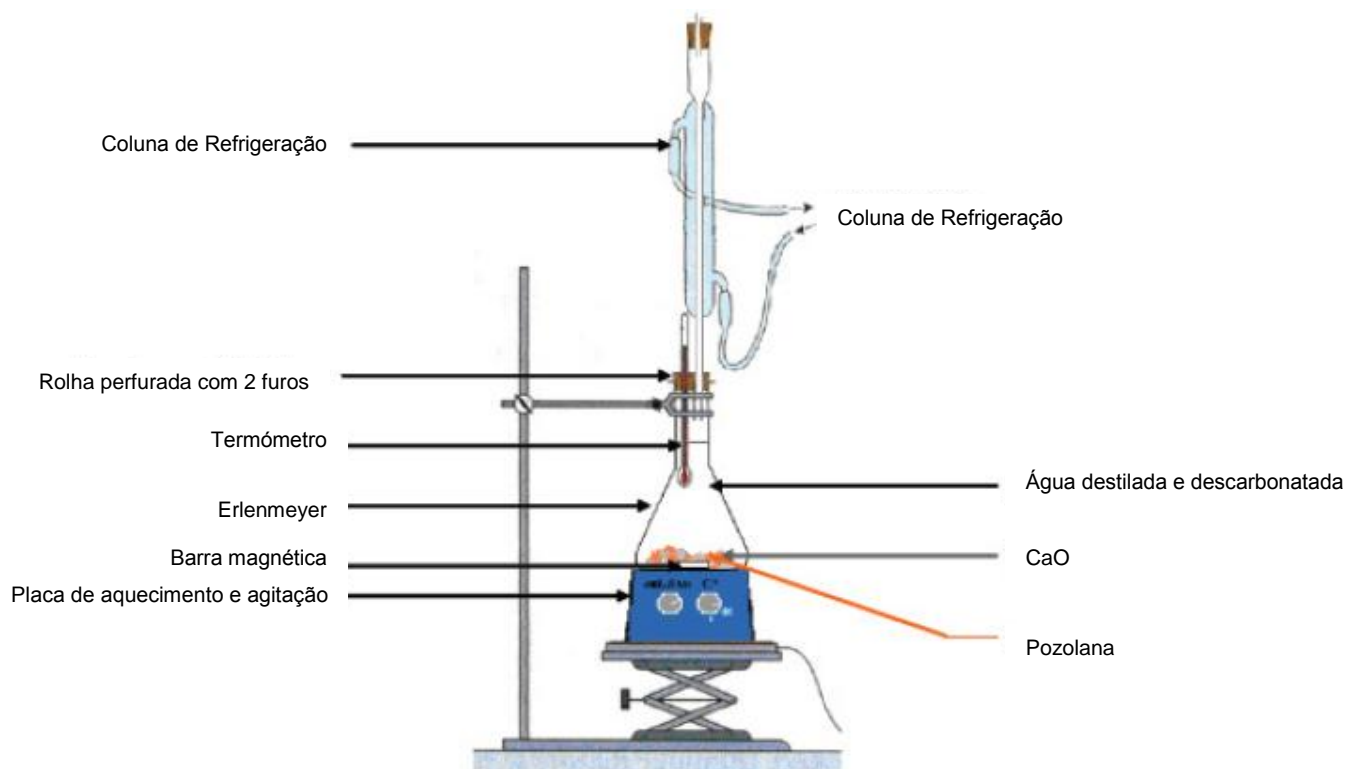


Figura 4.2 - Montagem do ensaio de Chapelle
(in <http://www.metakaolin.info/quality-criteria/chapelle-test/index.html>)

Anteriormente já tinham sido utilizados métodos baseados no mesmo princípio do consumo da cal em solução. Vicat, em 1837, elaborou um método baseado na combinação da cal, em que se determinava a redução da concentração da água de cal. Sousa Coutinho [1958] seguia a mesma recomendação, “(...)o processo mais lógico para medir a reacção pozolânica consiste em determinar a proporção de CaO de que é reduzida a água de cal, em condições experimentais bem definidas, por uma determinada pozolana em pó, com uma certa finura.”

No entanto, a maior diferença entre estes métodos baseia-se nos tempos de reacção: o método de Vicat prolongava-se por tempos longos (até 1 ano) e é realizado à temperatura ambiente com agitação, enquanto o método de Chapelle é realizado a temperatura elevada (próxima da ebulição) com agitação e tem uma duração máxima de 16h [AFNOR, 2010].

Para se compreender o mecanismo envolvido na reacção pozolânica, recapitula-se alguns dos conceitos já referidos anteriormente. Em condições de elevada temperatura e de pH, os

silicoaluminatos têm tendência a solubilizar-se, facto que é favorecido pela maior proporção de fase amorfa, contribuindo para mais facilmente se quebrarem as ligações intermoleculares. Assim, quanto mais amorfa a estrutura dos silicoaluminatos, maior será a solubilidade da pozolana no meio alcalino, e consequentemente mais rápida é a reacção. Desta forma, pozolanas que contenham uma grande fase amorfa, mais rapidamente se solubilizam e, como consequência, vão reagir mais rapidamente; ao contrário, pozolanas com uma grande percentagem de fase cristalina irão reagir mais lentamente.

Na norma NF 18-513 [AFNOR, 2010] que especifica o método de ensaio Chapelle, são apresentadas as propriedades que o metacaulino deverá apresentar para ser considerado como pozolana (Quadro 4.1). Porém, nada é dito acerca da aplicabilidade deste ensaio a outros materiais.

Quadro 4.1 - Propriedades do MK de acordo com a norma NF 18-513

Propriedades	Valor limite (% em massa)
Sílica e Alumina (limite inferior)	85
Cloretos (limite superior)	0,10
Sulfato (limite superior)	1,30
CaO livre (limite superior)	1,0
MgO (limite superior)	4,0
Perda ao Fogo (limite superior)	5,0
Cal consumida (limite inferior)	630

Infere-se que materiais que apresentem valores abaixo dos limites da norma NF 18-513 terão um comportamento pozolânico diferente, nomeadamente quanto ao limite mínimo de cal consumida.

De acordo com Ralph Iler [1979], um dos factores que podem influenciar a solubilidade dos silicatos são os produtos orgânicos que se encontram presentes nos materiais pozolânicos; os compostos orgânicos podem, de acordo com o autor, criar uma camada envolvente ao grão da pozolana que retarda o ataque por parte do ião hidroxilo e a formação dos compostos CSH, CASH e CAH. Este factor pode assim influenciar a quantidade de cal consumida por parte de pozolanas como as cinzas volantes, principalmente num ensaio curto como o Chapelle (16h de reacção).

Outro factor que vai influenciar a velocidade de reacção é a superfície específica. A norma NF 18-513 [AFNOR, 2010] requer um valor elevado de superfície específica, o que pressupõe que quanto maior for a superfície específica melhor será o comportamento pozolânico.

Como foi dado verificar, vários factores influenciam a quantidade de cal consumida, no entanto, essa quantidade não significa se o material é ou não efectivamente pozolânico, já que é necessário verificar quais os compostos que são originados nessa combinação, nomeadamente em termos da sua estabilidade química e física.

4.3.2. Ensaio de Chapelle (versão LCPC)

Existe ainda outro método baseado no método de Chapelle, desenvolvido no Laboratoire Central des Ponts et Chaussées de Paris (LCPC), em que uma mesma mistura de cal e pozolana é colocada a reagir, durante quatro dias a uma temperatura de 40°C. Findo esse período, o material é filtrado e o resíduo é ensaiado por ATG e DRX para identificação dos compostos obtidos, assim como determinado o teor de resíduo insolúvel. O teor de fracção solúvel indica o índice de actividade (quanto maior for a % de material solubilizado, mais reactiva é a pozolana). Na solução filtrada é feita a determinação da quantidade de silício, alumínio e cálcio dissolvido.

4.3.3. Ensaio de Fratini

Este ensaio desenvolvido por Nicola Fratini [Largent 1978], foi concebido de modo a permitir avaliar a pozolanidade de um cimento pozolânico⁸.

Actualmente, este método encontra-se normalizado (NP EN 196-5) e aplica-se a cimentos pozolânicos, embora também se utilize para avaliar qualitativamente se uma determinada mistura de cimento e pozolana é efectiva. De acordo com Sousa Coutinho [1958] é um método que “dá uma indicação segura a curto espaço de tempo e tem sido aplicado não só como processo de controlo de qualidade, mas também como processo para determinar as proporções óptimas de clínquer e pozolana”.

É um método químico que desenvolve-se em ambiente estático a temperatura constante e a várias idades (entre 8 e 15 dias). Utiliza uma mistura de 20 g de ligante pozolânico com 100 ml de água (mistura com excesso de água). Ao fim de 8 dias, ou 15 dias quando o resultado aos 8 dias não for conclusivo, parte da solução filtrada é titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,1M para determinar a concentração do ião OH^- e uma outra com uma solução de EDTA 0,03M para determinar a concentração do ião Ca^{2+} . Os valores obtidos são inseridos num gráfico em que está representada a curva correspondente à solubilidade a 40°C do ião cálcio solução alcalina [Calleja, 1958]. Esta curva traduz, grosso modo, a solubilidade da portlandite em pastas de cimento. Sousa Coutinho [1958] referia a este propósito poder-se “admitir que as reacções entre o cimento e a água em excesso, desde que tal excesso não seja superior a um certo limite, não sejam diferentes daquelas que se dão durante os processos de presa e endurecimento de argamassas de cimento.”.

De acordo com a norma NP EN 196-5 [IQP 2006], se os resultados obtidos se situarem abaixo da curva de solubilidade da portlandite (zona 1) isso traduz que a mistura é pozolânica, no caso contrário (zona 2) será não pozolânica. A curva presente no gráfico da NP EN 196-5 representa a solubilidade do ião cálcio em presença de álcalis e rege-se pela equação:

$$[\text{CaO}] = \frac{350}{[\text{OH}^-] - 15}$$

⁸ De acordo com a enciclopédia Britânica online um cimento pozolânico é uma mistura de cimento Portland e um material pozolânico de origem natural ou artificial.

Esta equação só admite valores nas abcissas ($[OH^-]$) entre os 35 e 100 milimoles e nas ordenadas ($[CaO]$) entre as 4 e 18 milimoles. (Figura 4.3)

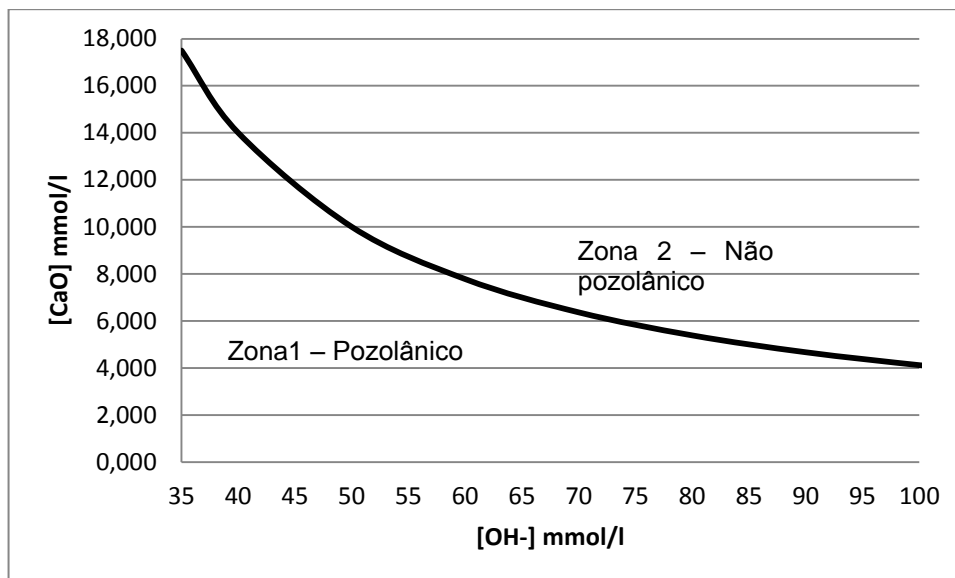


Figura 4.3 - Gráfico de avaliação da pozolanicidade segundo o ensaio de Fratini

Este ensaio não exige nenhuma característica específica ao nível da composição do material, ao invés dos dois anteriores métodos estudados.

4.3.4. Ensaio de Índice de Actividade

O ensaio de índice de actividade é um dos ensaios “preferidos” pelos engenheiros civis. Este ensaio relaciona a resistência à compressão de uma dada argamassa de cimento Portland [NP EN 196-1] ou de cal aérea [EN 1015-10] com uma argamassa em que se substitui uma parte do ligante por um determinado teor de pozolana.

O ensaio encontra-se normalizado na norma NP EN 450-1 [IPQ 2005], que descreve a percentagem de substituição de ligante hidráulico (CEM 42,5 R), os valores de referência e o espalhamento requerido. Esta norma é utilizada em conjunto com a NP EN 196-1 [IPQ 2005] que descreve os métodos de ensaio mecânicos. A NP EN 450-1 [IPQ 2005] também pode ser utilizada em conjunto com a EN 1015-10 [CEN 1999] quando se utiliza ligantes aéreos (cal) no entanto não existe uma ligação entre as normas nem referência à utilização das normas em conjunto.

Sousa Coutinho [1958] quando estudou a reactividade de diferentes pozolanas constatou:

- a existência duma proporção ideal de 20 por cento (percentagem em massa) de pozolana em substituição do cimento;
- a existência de ganho de resistência à compressão com a idade (até 2 anos), e que o ganho de resistência era gradual ao longo do tempo.

Faria [2004] e Velosa [2006] desenvolveram trabalhos na mesma área, mas com a utilização de argamassas de cal aérea. Utilizaram traços volumétricos distintos relativamente a cal+pozolana:areia. Os resultados dos ensaios de caracterização mecânica evidenciaram melhorias

ao nível dos ganhos de resistência à compressão para as diferentes misturas, atribuídos à presença de CSH, CAH e CASH em detrimento do CH (portlandite).

Tal como nos ensaios de Chapelle, também neste caso são exigidas determinadas características por parte do material a ensaiar.

Quadro 4.2 - Características exigidas às cinzas volantes no ensaio de Índice de Actividade (NP EN 450-1)

Propriedades	Valor limite (% em massa)
Sílica e Alumina (limite inferior)	70
Cloretos (limite superior)	0,10
Sulfatos (limite superior)	3,0
CaO livre (limite superior)	2,5
MgO (limite superior)	4,0
Álcalis (limite superior)	5,0
Perda ao Fogo (limite superior)	4,0 a 9,0 (depende da categoria)

Este método tem a vantagem, tal como no método de Chapelle, de permitir caracterizar a pozolana em estudo.

4.3.5. Medição do consumo de portlandite por termogravimetria

A termogravimetria é um método térmico, que é aplicado quando se pretende caracterizar a reactividade de uma mistura pozolânica, nomeadamente em termos da velocidade de reacção de hidratação (cinética), assim como o estudo dos produtos hidratados da reacção. O seu princípio baseia-se na determinação das perdas de massa atribuídas a diferentes compostos hidratados, as quais ocorrem em diferentes gamas de temperatura. Por exemplo, o CSH tem uma perda de massa essencialmente na gama dos 100 a 200°C, enquanto a portlandite é na gama dos 350 a 450°C [Moropoulou 2004; Aguilar 2010].

Neste método, as perdas de massa são registadas de forma contínua pelo equipamento de análise termogravimétrica (ATG) sob a forma de uma curva de perda de massa. Posteriormente é possível fazer a representação da derivada dessa mesma curva, obtendo-se picos nas zonas de temperatura onde há maior velocidade de perda, permitindo assim melhor definir o início e fim em cada gama de temperatura. As áreas desses picos são proporcionais ao teor do material nessa gama de temperatura. A medição da variação da perda de massa correspondente aos picos do CH e do CSH permite determinar a cinética da reacção pozolânica [Moropoulou 2004; Aguilar 2010].

4.3.6. Variação da condutividade por medição da resistência eléctrica

Este ensaio, tal como o anterior, é utilizado para medir a cinética da reacção mas baseia-se na diminuição da condutividade eléctrica (iões na pasta) com o aumento do teor de substituição de ligante por pozolana.

Na pasta de ligante estão presentes iões em solução, que quando sujeitos a uma diferença de potencial permitem que haja a condutividade entre dois pólos de carga oposta. Quando se desenvolve a reacção pozolânica haverá uma diminuição do teor em iões, porque estes vão-se combinando com os silicatos, silicoaluminatos e aluminatos, diminuindo a condutividade do meio. Este facto torna possível medir a cinética da reacção, através da variação da condutividade do meio ao longo do tempo.

Villar Cocina [2003; 2010] e Rosell-Lam [2010] defendem a utilização deste método, com o argumento que a cinética da reacção pozolânica é avaliada pela diminuição da portlandite solúvel e o aumento de compostos hidratados, como CSH, CAH e CASH. De facto, sendo a portlandite mais solúvel em água que os compostos hidratados, a diminuição da condutividade está relacionada com a reacção pozolânica. A variação da condutividade ao longo do tempo pode ser avaliada também em termos comparativos, através da análise de resultados de curvas ou de material conhecido. Este processo pode ser efectuado durante o processo de hidratação ou de carbonatação, sendo que o que se mede é somente o consumo dos iões da pasta ao longo do tempo.

Neste método o que é, em geral, medido é uma resistência eléctrica, sendo necessário converter posteriormente os valores para condutivimetria através da equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

$$\rho = R \frac{l}{A}$$

Em que:

σ - Condutividade

ρ – Resistividade

R – Resistência

l – Comprimento entre duas placas metálicas/eléctrodos

A – Área da secção transversal das placas metálicas/eléctrodos

4.4. Resumo dos métodos utilizados

Com base nos métodos de ensaio de avaliação de reactividade pozolânica atrás descritos, apresenta-se no Quadro 4.3 o resumo das suas principais características, vantagens e desvantagens. As vantagens ou desvantagens foram estabelecidas principalmente com base na facilidade de aplicação do método, o uso de material específico e o tempo requerido para obtenção de resultados.

Quadro 4.3 - Análise comparativa dos principais métodos para avaliação da reactividade pozolânica

Designação	Características	Vantagens	Desvantagens
Chapelle	Ensaio químico, em solução aquosa, numa mistura de pozolana e cal, medindo-se a quantidade de cal consumida por grama pozolana.	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilidade de usar material corrente de laboratório químico; - Rápido; - Fácil utilização; - Relação directa entre a quantidade de cal consumida e a quantidade de pozolana. 	<ul style="list-style-type: none"> - Exige um vaso de reacção inerte à solução alcalina (p.ex. erlenmeyer em aço inox).
Chapelle (versão LCPC)	Ensaio químico realizado com pozolana e cal em solução aquosa. A reactividade é dada pela razão entre teor de resíduo insolúvel e fracção solúvel.	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilidade de usar material corrente de laboratório químico; - Rápido; - Fácil utilização; - Possibilidade de analisar os produtos de reacção formados. 	<ul style="list-style-type: none"> - Exige equipamento caro e específico (ATG, DRX e ICP), assim como de técnicos especializados.
Fratini	Ensaio químico que mede a reacção através da medição da concentração em iões OH^- e Ca^{2+} .	<ul style="list-style-type: none"> - Rápido (8 a 15 dias) - Fácil aplicação; - Possibilidade de usar material corrente de laboratório químico; 	<ul style="list-style-type: none"> - Resultado qualitativo.
Índice Actividade	Ensaio mecânico, que avalia a variação de resistência mecânica de argamassas com mistura de ligante e pozolana comparativamente ao de uma argamassa só de ligante.	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil aplicação; - Ensaio quantitativo; - Possibilidade de usar material corrente de laboratório de ensaios de cimentos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ensaio demorado; - Exige o uso de areia e ligante normalizados, assim como de equipamento de medição da resistência à compressão.

Quadro 4.3 - Análise comparativa dos principais métodos para avaliação da reactividade pozolânica

Designação	Características	Vantagens	Desvantagens
Medição do consumo de portlandite por termogravimetria	- Ensaio térmico onde se mede a cinética da reacção pozolânica através do consumo de portlandite e a quantidade de produtos pozolânicos formados.	- Permite avaliar quantitativamente o consumo de portlandite ao longo do tempo; - Fácil execução; - Duração do ensaio regulável; - Permite fazer estudos cinéticos.	- Necessário recorrer a equipamento caro e especializado.
Variação da condutividade por medição da resistência eléctrica	- Ensaio electroquímico que permite determinar a cinética da reacção através da variação da resistência eléctrica/condutivimetria.	- Fácil execução; - Duração do ensaio regulável; - Permite fazer estudos cinéticos.	- Necessário equipamento específico; - É um método qualitativo, os dados são comparados com valores de materiais pozolânicos conhecidos.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados 9 materiais agrupados, consoante a sua origem, em três grupos e que estão descritos no Quadro 5.1.

Quadro 5.1 - Materiais utilizados e sua designação

Origem	Designação
Argilas	Metacaulino 1 – MK1
	Metacaulino 2 – MK2
	Metacaulino 3 – MK3
	Pó de Argila Expandida – AE
Cinzas Volantes	Cinza Volante de Carvão – CV
	Cinza Casca de Arroz – CCA
	Cinza Casca Eucalipto – CCE
	Cinzas de Biomassa – CB
Vidro	Pó de Vidro – V

5.1.1. Caracterização Física e Química

No Quadro 5.2 apresenta-se para os materiais ensaiados a composição química e os valores da superfície específica, obtidos por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) e pelo método de Blaine, respectivamente.

Quadro 5.2 - Composição química (% em massa) e superfície específica (Blaine) dos materiais ensaiados

Designação	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO	LOI	Blaine (cm ² /g)
MK1	55,00	39,00	1,80	0,60		1,00		1,50	1,00	33760
MK2	53,25	31,96	7,14	3,41	0,16	0,20	0,67	3,22	-	6130
MK3	52,17	44,50	0,45	0,01	n.d.	n.d.	0,15	1,42	1,42	9310
AE	46,05	16,22	15,20	0,37	9,07	14,40	3,67	1,02	-	6010
CV	53,22	23,20	5,85	5,36	1,63	0,44	1,42	-	5,16	4090
CCA	68,08	1,80	0,11	0,42		10,21	1,36	n.d.	17,98	7020
CB	25,10	0,07	5,18	40,10	6,63	3,61	2,07	2,64	10,35	4820
CCE	19,12	5,90	2,33	36,32	6,12	0,29	1,03	0,36	22,72	12550
V	74,28	0,00	0,22	9,56	3,38	10,85	0,24	0,05	0,97	1560

Em termos de composição química (Quadro 5.2), os produtos de génese argilosa apresentam uma elevada percentagem de sílica e alumina, enquanto as cinzas volantes apresentam uma maior diversidade de composição, reflexo da origem diversa desses materiais. Já o pó de vidro é, como seria de esperar, um material essencialmente formado por sílica.

À semelhança da composição química, também ao nível da superfície específica verifica-se uma grande dispersão de valores, neste caso quer no grupo das argilas como no das cinzas volantes. Convém referir que estes materiais podem apresentar estruturas bastante diferentes, o que pode justificar a variabilidade apresentada por aplicação do método de Blaine [Cordeiro 2011]. Pese embora essa variabilidade, os materiais que apresentaram maiores valores de superfície específica foram o MK1 e o CCE.

Em termos de composição química, os materiais utilizados enquadram-se com os presentes nas principais famílias de materiais pozzolânicos (Figura 5.1).

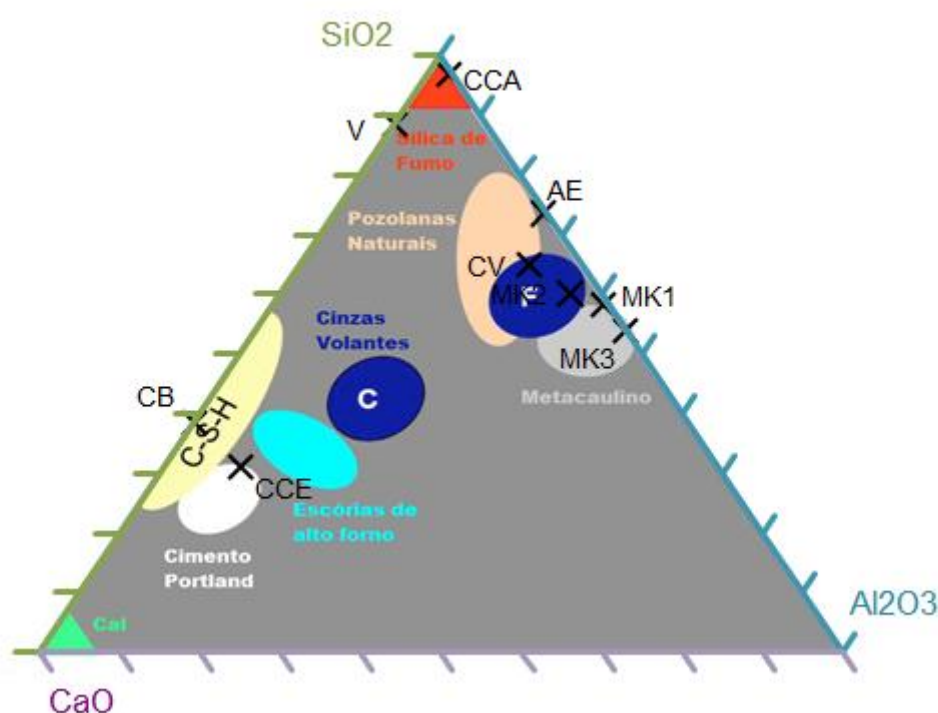


Figura 5.1 - Diagrama ternário com as diferentes composições das pozolanas comparativamente a composições típicas

(in http://www.ifb.ethz.ch/education/bachelor_werkstoffe1/Concrete_lecture_v2.pdf)

Como se pode ver pela imagem, os metacaulinos MK1 e MK3 apresentam uma mistura próxima da mistura tipo, no entanto o MK2 encontra-se mais perto da composição das cinzas volantes tipo F. A cinza volante apresenta uma composição que se enquadra na composição das cinzas volantes tipo F. A cinza casca de arroz, tal como o vidro, apresenta uma composição similar à sílica de fumo, muito rica em sílica; já a argila expandida apresenta uma composição química próxima das pozolanas naturais. As duas cinzas de biomassa CCE e CB apresentam uma composição próxima do cimento Portland.

5.1.2.Caracterização mineralógica

Como referido anteriormente, o facto de um determinado material apresentar composição mais rica em sílica ou em alumina não quer dizer que seja pozzolânico. A maior ou menor proporção

de fase amorfa, bem como o tipo de fases cristalinas presentes são dados fundamentais para compreender a maior ou menor reactividade pozolânica de um determinado material.

No Quadro 5.3 apresenta-se a composição mineralógica qualitativa correspondente aos materiais utilizados e que foi obtida por difractometria de raios X (DRX).

Quadro 5.3 – Composição mineralógica qualitativa obtida por DRX dos materiais estudados

Designação	Constituição Mineralógica
MK1	Quartzo (SiO_2), Anatase (TiO_2), Moscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{1.8}\text{F}_{0.2}$)
MK2	Quartzo, Anatase, Caulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), Moscovite, Calcite (CaCO_3)
MK3	Quartzo, Moscovite, Caulinite, Ortoclase (KAlSi_3O_8), Microclina (KAlSi_3O_8)
AE	Quartzo, Anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Gehlenite, Magnesiana ($\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Al}_{0.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_7)$), Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Scawtite ($\text{Ca}_7\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
CB	Calcite, Quartzo, Moscovite, Halite (NaCl), Periclase (MgO), Aftitalite ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$), Magnesite (MgCO_3)
CCE	Calcite, Quartzo, Moscovite, Melilite ($\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{MgSi}_5\text{O}_{28}$), Ortoclase, Etringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), Hidrocalumite ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
CCA	Cristobalite (SiO_2)
CV	Quartzo, Mulite ($\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$), Hematite (Fe_2O_3), Anidrite (CaSO_4), Magnetite (Fe_3O_4)
V	Calcite

Para além dos materiais cristalinos detectados por DRX, que há a referir em alguns dos difractogramas obtidos (por exemplo, MK1, CCA, CV, V e o MK2) a presença duma banda entre cerca de 15° e $40^\circ 2\theta$, que traduz a presença de material amorfo [Nehdi 2003]. A um nível menos intenso, isto é com uma banda menos intensa e maior presença de minerais, temos o MK3 e AE. As cinzas CCE e CB além de não parecerem evidenciar a banda de material amorfo, são as que apresentaram mais picos associados a compostos cristalinos, indicativo de materiais com pouca matéria amorfa (ver anexo I).

5.2. Estudo dos diferentes métodos

5.2.1. Ensaio de Chapelle

No ensaio de Chapelle utilizaram-se os equipamentos, materiais e procedimentos descritos na norma NF 18-513.

Foi utilizado um sistema de reacção composto por balão, erlenmeyer de plástico de 500 ml de capacidade, uma coluna de refrigeração, um banho de óleo, uma placa de aquecimento com agitação magnética e respectivo agitador magnético. (Figura 5.2)

Além do material em estudo, foram utilizados como reagentes carbonato de cálcio, água destilada descarbonatada, açúcar comercial, HCl a 0,1M e indicador de fenolftaleína.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento consistiu em colocar no erlenmeyer de 500ml, 250 ml de água destilada⁹ e descarbonatada. Introduziu-se de seguida 1 g de pozolana e 3 g de óxido de cálcio¹⁰ e deixou-se aquecer até à temperatura de $90 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹¹, mantendo o aquecimento a esta temperatura durante 16h. Ao fim das 16 h, para parar a reacção juntou-se uma solução de 250 ml de água com 60 g de açúcar, e deixou-se arrefecer a solução à temperatura ambiente. A solução foi filtrada e titulada com HCl, obtendo-se a quantidade de portlandite consumida através da seguinte equação:

$$mg [Ca(OH)_2] = \frac{V1 - V2}{V1} \times \frac{76}{54} * 1000$$

Sendo V1 o volume de HCl utilizado na titulação do ensaio em branco¹² e V2 o volume de HCl utilizada para titular a solução que continha a pozolana.

De referir que neste trabalho optou-se por utilizar a razão mássica ligante:pozolana de 3:1, a mesma que é empregue na NP EN 450-1:2005 [IPQ 2005]. Não se crê que esta alteração, relativamente ao especificado na NF 18-513, tenha tido influência em termos relativos nos resultados obtidos, embora se admita que em termos absolutos possam existir diferenças, nomeadamente ao valor de referência de 700 mg de $Ca(OH)_2$ da norma NF 18-513.

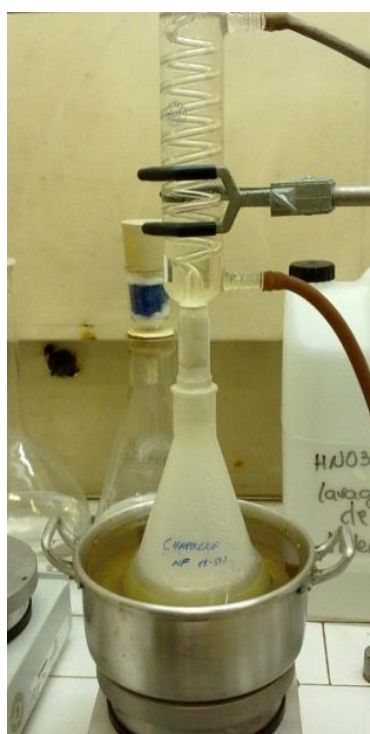


Figura 5.2 - Montagem do ensaio Chapelle

⁹ Água destilada fervida durante 30 minutos.

¹⁰ Obtido por calcinação de carbonato de cálcio p.a. a 950°C durante 2h.

¹¹ Dado que a placa de aquecimento não tinha controlador de temperatura optou-se por colocar o erlenmeyer sobre um banho de óleo; verificou-se que mesmo nestas condições a temperatura por vezes oscilava mais que o permitido na norma.

¹² A solução em branco refere-se à replicação do ensaio mas somente com óxido de cálcio, servindo como base de qualquer reacção que possa ocorrer entre a portlandite existente no sistema

5.2.2. Ensaio de Chapelle (versão LCPC)

Para a execução desta versão do ensaio de Chapelle utilizaram-se equipamentos e materiais muito semelhantes aos descritos no ensaio anterior (secção 5.2.1).

O procedimento utilizado foi retirado dum relatório de estágio efectuado no LCPC [Rey-Brot 2003] e consistiu em colocar num erlenmeyer de plástico de 500ml, 250 ml de água destilada¹³ e descarbonatada, 1 g do material em estudo pozolana com 3 g de óxido de cálcio¹⁴. Esta mistura foi posta a aquecer à temperatura de 40 ± 5 °C¹⁵ durante 4 dias. Findo o tempo, retira-se e deixa-se arrefecer a solução à temperatura ambiente, após o que é filtrada. O resíduo é seco em estufa a 40°C durante 24h, sendo depois moído até granulometria de 106 µm. Sobre este material são efectuados ensaios de ATG, DRX e determinação do resíduo insolúvel. (Figura 5.3)

Para a determinação do resíduo insolúvel¹⁶ realizou-se um ataque ácido sobre 1 g de resíduo da filtração, que consistiu em usar 100 ml de água destilada e 100 ml de HNO₃ a 4%, deixando a solução a agitar durante 30 min. Após esse tempo mede-se o pH, e se o valor for de 1 procede-se à filtração da solução, caso contrário repetir-se-á o mesmo processo. O resíduo sólido obtido é colocado num cadinho e calcinado a 975 ± 25 °C (o cadinho foi previamente calcinado de forma a evitar qualquer tipo de contaminações), enquanto o filtrado é colocado em balão volumétrico de 1000 ml e aferido para posterior análise. O índice de pozolanicidade (IP) é determinado de acordo com a seguinte equação:

$$IP = \left(1 - \frac{m_{ri}}{1}\right) \times 100$$

Onde m_{ri} é a massa de resíduo insolúvel após calcinação.

Outro método de cálculo realiza-se através da medição de percentagem de Ca(OH)₂ por ATG onde, utilizando os resultados da ATG (ver anexos II e III) e sabendo a localização dos picos referentes à perda de massa por libertação do grupo OH e do Grupo CO₂, se procede ao calculo do Ca(OH)₂ presente na amostra em estudo.

O método de cálculo baseia-se nas percentagens de perda de massa detectada pelo aparelho, e sabendo que os picos da ATG referentes ao grupo OH estão entre as temperaturas 350-550°C e que os picos da DTG referentes ao grupo CO₂ estão entre os picos 550-850°C, pode-se calcular a massa presente de acordo com as seguintes fórmulas:

$$\frac{18}{\Delta\%tg} = \frac{74}{\%presente}$$

¹³ A descarbonatação foi realizada pela fervura de água destilada durante 30 minutos.

¹⁴ O óxido de cálcio foi obtido a partir da calcinação em mufla de carbonato de cálcio p.a.. A calcinação foi realizada durante 2h à temperatura de 950°C, temperatura obtida através de rampas de aquecimento lento (250°C em cada 30 min).

¹⁵ Dado que a placa de aquecimento não tinha termóstato constatou-se alguma oscilação da temperatura, por vezes acima do indicado no procedimento do ensaio.

¹⁶ Na solução obtida do ataque ácido o procedimento deste ensaio previa a determinação dos iões em solução através de métodos de análise instrumental (por exemplo, através de ICP). Dadas as limitações temporais decidiu-se pela não realização desta componente do método.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

$\Delta\%tg$ refere-se à percentagem detectada pelo aparelho, na curva correspondente à TG tendo em conta a variação dentro dos limites referidos anteriormente, sendo que o que se pretende é a percentagem que corresponde à quantidade de Ca(OH)_2 presente na amostra.

De igual modo:

$$\frac{44}{\Delta\%tg} = \frac{100}{\%presente}$$

Em que, como anteriormente, $\Delta\%tg$ refere-se à percentagem detectada pelo aparelho, na curva correspondente à TG tendo em conta a variação dentro dos limites referidos anteriormente para o CO_2 , sendo que o que se pretende é a percentagem que corresponde à quantidade de CaCO_3 presente na amostra estudada.

Para se converter a percentagem de CaCO_3 em Ca(OH)_2 segue-se uma regra de “3 simples”.

$$\frac{100}{\%CaCO_3} = \frac{74}{\%Ca(OH)_{2EQUI}}$$



Figura 5.3 - Montagem do ensaio de Chapelle (versão LCPC)¹⁷

5.2.3. Ensaio de Fratini

Para a execução do ensaio de Fratini utilizou-se o equipamento e o material e seguiram-se os procedimentos descritos de seguida.

Foram necessárias duas buretas de 50 e 25 ml, pipetas de 100 ml, erlenmeyers de plástico de 250 ml, um medidor de pH e uma estufa.

Utilizou-se cimento Portland, tipo CEM I 42,5 R, os materiais a ensaiar, água destilada e descarbonatada, HCl 0,1 M, EDTA 0,03 M, alaranjado de metilo e Calcon¹⁸.

Coloca-se dentro de três erlenmeyers 100 ml (Figura 5.4) de água destilada e descarbonatada durante 24 h numa estufa a 40°C para termostatar. De seguida, introduz-se 15 g de CEM I e 5 g de material a ensaiar dentro de cada um dos erlenmeyers e deixa-se a reagir durante 8 ou 15 dias. Após 8 dias, filtra-se a solução e titula-se, utilizando a solução de HCl como titulante e o alaranjado de metilo como indicador para determinação da concentração do ião OH^- e a solução de

¹⁷ Lê-se uma temperatura de 42°C, o que garante que o interior do balão esteja a 40°C.

¹⁸ Calcon é o indicador utilizado para determinar a concentração de CaO quando titulado pelo EDTA; tem a fórmula química $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$; também é conhecido como Azul Preto de eriocromo R®.

EDTA como titulante e o Calcon como indicador para determinação da concentração do CaO. Se o resultado indicar que o material é pozolânico, deve-se filtrar uma segunda solução para verificação; caso contrário, espera-se 15 dias para repetir o ensaio e verificar se é pozolânico ou não (nesta última situação deve-se filtrar e titular os erlenmeyers restantes).



Figura 5.4 - Erlenmeyer rolhado para teste no ensaio de Fratini

5.2.4. Ensaio de Índice de Actividade

Para a execução do ensaio de índice de actividade utilizou-se o equipamento e o material e seguiram-se os procedimentos descritos de seguida.

Utilizou-se uma misturadora de argamassa, normalizada e com temporização, um compactador automático, prensa de ensaios de resistência à flexão e compressão e moldes normalizados com as dimensões 40 x 40 x 160 (mm³).

Utilizou-se um cimento Portland, tipo CEM I 42,5 R, os materiais a testar, água destilada e areia de referência AFNOR (areia fornecida com as exigências da norma NP EN 196-1).

Pesa-se o ligante (337,5 g), o material em ensaio (112,5 g), a areia¹⁹ (1350 g) e mede-se 225²⁰ ml de água destilada, para cada amassadura respectiva. Por cada material em teste efectuam-se duas amassaduras, respectivamente para as idades de 28 e 90 dias. Coloca-se todo o material dentro do copo misturador e procede-se à amassadura, de acordo com a norma NP EN 196-1 [IPQ, 2006]. Após a amassadura realiza-se a moldagem, que deve ser feita em duas camadas (a primeira

¹⁹ A areia já é fornecida embalada e na quantidade necessária para cada amassadura, de acordo com a norma NP EN 196-1 [IPQ, 2005]

²⁰ Este valor de volume de água é para os provetes da argamassa padrão, todos os outros provetes respeitaram o anexo B quadro b1, verificando que todos eles consumiam uma média de 240 ml de água.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

correspondente a cerca de metade da altura do molde), compactadas com 60 pancadas em compactador mecânico. Após 24 h em câmara de cura a 20 °C e 90 por cento de humidade relativa, desmoldam-se os provetes e colocam-se em recipientes com água para a continuação da cura. A cada idade dos provetes (28 e 90 dias) procede-se à determinação das resistências mecânicas no equipamento respectivo²¹, primeiro à flexão (Figura 5.5 e 5.6) e, depois, com as metades sobrantas, procede-se ao ensaio à compressão (Figura 5.7). Todos os resultados são expressos em MPa, e calculados de acordo com as seguintes equações:

Cálculo da resistência à flexão

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3}$$

R_f – resistência à flexão (MPa)

b – lado da secção quadrada do prisma (40 mm)

F_f – carga aplicada ao centro do prisma na rotura (N)

l – distância entre os apoios (mm)

Cálculo da resistência à compressão

$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

R_c – resistência à compressão

F_c – carga máxima na rotura (N)

1600 - área dos pratos ou das placas auxiliares (40 x 40 mm) (mm²)



Figura 5.5 - Provete antes do ensaio de resistência à flexão



Figura 5.6 - Provete após ensaio à flexão

²¹ Para o ensaio à flexão, utilizou-se uma carga constante de 50N/s, enquanto para o ensaio à compressão aplicou-se uma carga constante de 2400 N/s

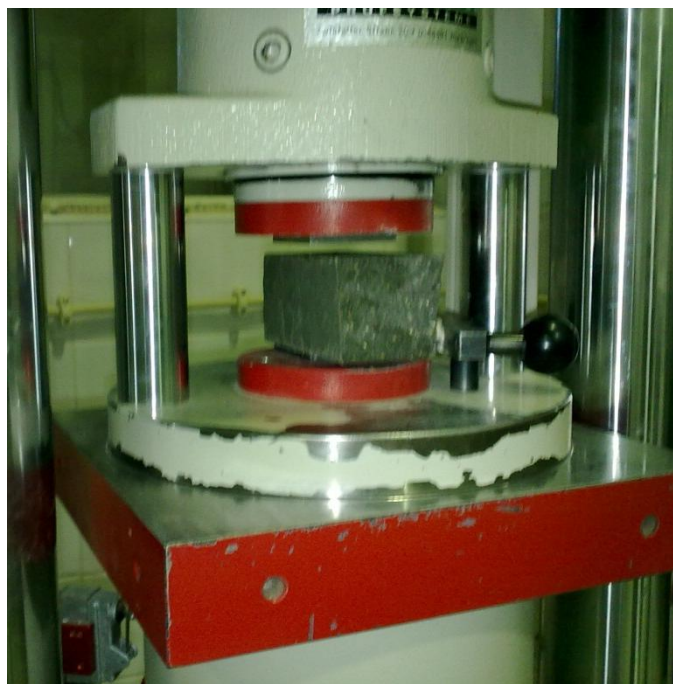


Figura 5.7 - Ensaio de determinação da resistência à compressão

5.2.5. Medição do consumo de portlandite por termogravimetria

Utilizou-se um procedimento baseado no método presente na norma NP EN 196-1 [IPQ 2005]. Trata-se de um método desenvolvido para determinar a reactividade pozolânica de diferentes pozolanas de origem natural com misturas com cal.

De acordo com esse procedimento, realiza-se uma mistura de cal (75 g) com o material a ensaiar (25 g), misturando-se bem até ficar um pó homogéneo. A essa mistura é adicionada água (100 ml), e misturando até obtenção de uma pasta homogénea (Figura 5.9 e 5.10). A pasta assim obtida é colocada em vários recipientes, um para cada idade reaccional²², agitando ligeiramente para fornecer um pouco de compactação (Figura 5.11). Os recipientes são colocados numa câmara com humidade relativa superior a 95 % e a 20°C até à idade pretendida. A cada idade o recipiente é retirado da câmara, sendo a pasta seca em estufa a 40°C durante 24 h, após o que é moída até granulometria inferior a 106 µm. A pasta em pó é seca novamente na estufa a 40°C (durante a noite) e guardada em excicador até ao ensaio de ATG²³.

O ensaio de ATG foi efectuado num sistema de análise térmica ATG-ATD da marca Setaram (Figura 5.8), com velocidade de aquecimento constante de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C, utilizando árgon como gás de arraste (3 L/h). A determinação do teor de portlandite residual em cada amostra foi obtida a partir do valor da perda de massa devida à desidroxilação da portlandite, a qual foi determinada na gama entre 350° e cerca dos 500° C. O método de cálculo foi já demonstrado no capítulo 5.2.2..

²² Esta pasta foi considerada para 6 recipientes, respectivamente para as idades de 1, 3, 7, 14, 21 e 28 dias de cura.

²³ Utilizou-se na primeira secagem uma estufa com ventilação forçada, e na segunda uma estufa sem ventilação forçada.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



Figura 5.8 - Aparelho de ATG e curva de leitura obtida



Figura 5.9 - Misturadora e copo com pasta



Figura 5.10 - Pasta a ser amassada

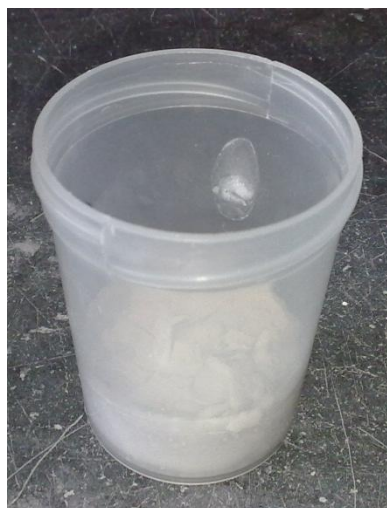


Figura 5.11 - Recipiente contendo a pasta após a cura

5.2.6. Variação da condutividade por medição da resistência eléctrica

Para a execução do ensaio de medição da resistência eléctrica utilizaram-se o equipamento, material e procedimentos descritos de seguida.

Utilizou-se uma misturadora eléctrica, caixa com divisões (Figura 5.12), folha de níquel (Figura 5.14), mastique, tesoura, fios de cobre, solda e soldador, pinças (crocodilos) (Figura 5.13), leitor automático de resistência eléctrica²⁴ (Figura 5.15) e uma câmara húmida (Figura 5.16).

Foi necessário utilizar cal hidratada, os diferentes materiais a estudar e água destilada.

Procede-se à montagem das caixas e das ligações. As medidas foram feitas nas pastas amassadas conforme descrito no método anterior, e colocadas nas caixas previamente preparadas para o efeito. A montagem foi colocada em câmara húmida para permitir a cura das pastas. As medições da resistência eléctrica foram efectuadas automaticamente de 30 em 30 minutos.

Relativamente ao procedimento do ensaio, é necessário que o operador tenha conhecimento do funcionamento do aparelho de aquisição. Os resultados, por vezes, são dados como nulos por problemas de leitura, devido a pontes de ligação que se formam por lençóis de água entre os pólos eléctricos. É necessário haver um grande cuidado na colocação das pastas nas cuvets de forma a evitar derrame, com consequente passagem de pasta de cuvete para cuvete. Esta situação pode ser minimizada colocando as pastas em cuvets de forma alternada, isto é, deixando um espaço de intervalo entre cuvets de modo que não ocorram ligações eléctricas entre os pólos, induzindo as leituras em erro.

²⁴ No caso específico, foi utilizado um aparelho da empresa Datataker

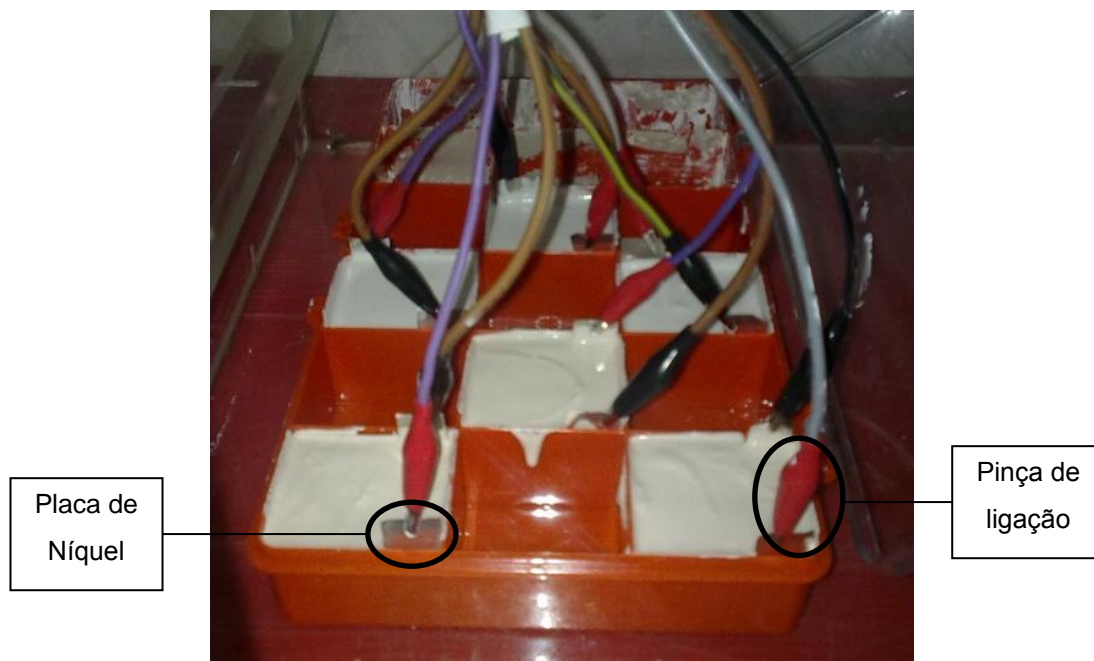


Figura 5.12 - Caixa com ligações feitas e pastas colocadas



Figura 5.13 - Pinça com ligação soldada

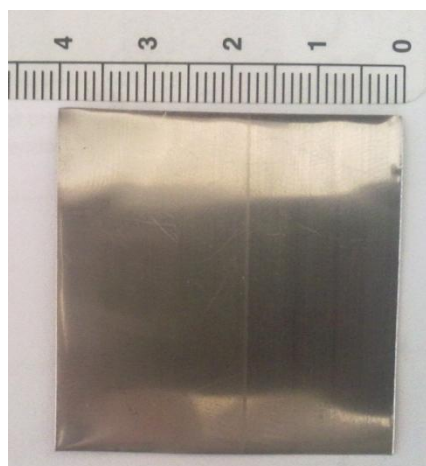


Figura 5.14 - Placa de níquel



Figura 5.15 - Aparelho de aquisição de dados



Figura 5.16 - Câmara húmida

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados dos ensaios de reactividade pozolânica realizados aos materiais apresentados no capítulo 5.1, de acordo com os procedimentos definidos em 5.2.

6.1. Resultados individuais de cada método de ensaio

6.1.1. Ensaio de Chapelle

Neste ensaio foi determinado o consumo de Ca(OH)_2 por 1 (uma) grama de material. No Quadro 6.1 e na figura 6.1 apresentam-se os valores obtidos. Os valores obtidos foram comparados com o valor de referência de 700 mg de consumo de Ca(OH)_2 , de acordo com a norma para metacaulino NF P 18-513 [AFNOR 2010].

Quadro 6.1 - Resultados obtidos no ensaio de Chapelle

Material	Consumo (mg de Ca(OH)_2)	C.V. %
CCE	108,0	
MK3	265,2	
CB	276,1	
AE	309,0	
V	363,8	
MK2	430,6	4,7
CV	504,0	
CCA	625,7	2,2
MK1	859,9	2,0

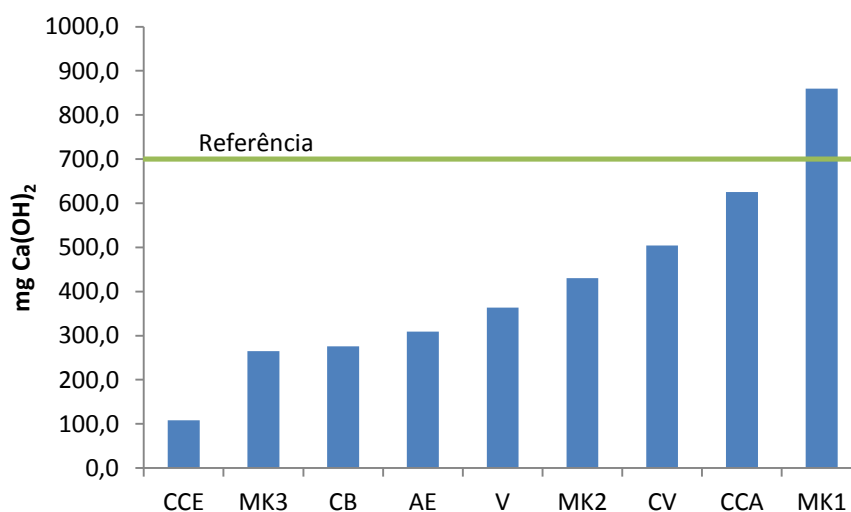


Figura 6.1 - Resultados obtidos no ensaio de Chapelle e comparação do consumo de cal com o valor de referência da norma NF 18-513

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os resultados obtidos (Figura 6.1), somente o metacaulino MK1 obteve um valor que o classificaria como conforme em termos de pozolanicidade. Analisando os resultados à luz da caracterização feita aos materiais, verifica-se que, para o grupo dos metacaulino, não existe grande correlação entre os resultados obtidos e a composição (visto terem composições similares) ou mesmo a superfície específica (o MK1 apresenta uma SE muito elevada mas o MK3 tem uma maior superfície específica que o MK2 mas pior resultado). No entanto, se se comparam os resultados com as curvas de DRX (anexo I) observa-se que, quanto menos acentuada for a curva, pior o resultado, daí se poder dizer que os resultados reflectem mais a influência mineralógica do que propriamente outros factores.

Relativamente aos restantes materiais, os melhores resultados foram obtidos para a cinza de casca de arroz (CCA) e para a cinza volante de carvão (CV). Aqui mais uma vez, os resultados parecem reflectir mais a influência da composição mineralógica do que a superfície específica, já que materiais com maior superfície específica (p.e. CCE) apresentaram pior comportamento no ensaio de Chapelle que a CCA ou a CV.

De realçar que, durante a realização do ensaio, aquando da filtração, se verificou que havia uma maior facilidade, isto é, uma maior velocidade na filtração dos materiais que apresentaram maior reactividade. Esta situação pode dever-se à obtenção de materiais cimentícios que podem apresentar uma maior granulometria no final da reacção. Houve uma situação particular, o caso do pó de vidro (V), que neste ensaio gelificou completamente, o que dificultou imenso a sua filtração (Figura 6.2).

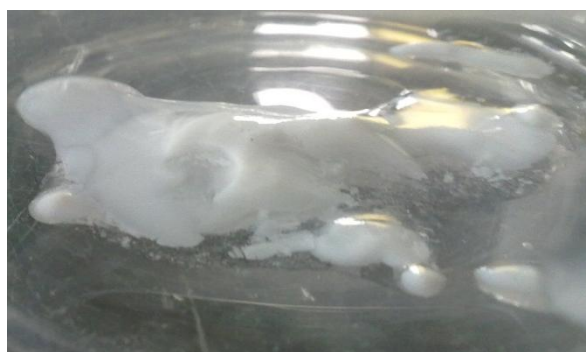


Figura 6.2 - Gel de sílica formado na reacção do pó de vidro com a cal

Relativamente ao procedimento do ensaio, e como foi já referido na secção 5.2, comprovou-se que é um ensaio rápido e de fácil aplicação.

6.1.2. Ensaio de Chapelle (versão LCPC)

Neste ensaio foi calculado o índice de pozolanicidade (IP) por dois métodos, o primeiro a partir do valor da determinação do resíduo insolúvel por ataque ácido e o segundo pela determinação por ATG do teor de portlandite consumida na reacção.

No Quadro 6.2 apresenta-se os valores de índice de pozolanicidade de acordo com o método do resíduo insolúvel para os materiais ensaiados²⁵.

Quadro 6.2 - Resultados do índice de pozolanicidade no método Chapelle - versão LCPC

Designação	IP (%)	C.V. (%)
MK1	79,9	1,9
CCA	52,3	

Os resultados obtidos estão em conformidade com o escalonamento de reactividade pozolânica obtido no ensaio de Chapelle, isto é, MK1 é mais reactivo que CCA. No Quadro 6.3 são apresentados os valores de portlandite consumida assim como o índice de pozolanicidade determinados por ATG. De referir que nas curvas ATG/DTA dos vários materiais estudados são evidentes na gama dos 100° aos 350° C perdas de massa e picos endotérmicos, que se atribuem a compostos hidratados, provavelmente resultantes de reacções pozolânicas.

Quadro 6.3 - Reactividade pozolânica medida por ATG

Designação	Teor em %			% Cal Consumida (4dias)
	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	Ca(OH) ₂ total	
MK1	33,97	22,38	50,53	33
MK2	48,12	18,37	61,71	18
MK3	57,28	19,10	71,41	5
AE	51,91	24,35	69,93	7
CCA	41,11	25,76	60,17	20
CV	53,57	19,57	68,05	9
CB	61,70	16,32	73,77	2
CCE	58,28	18,82	72,20	4

Os valores do Quadro 6.3 mostram uma vez que o MK1 é o material mais reactivo de, sendo o CB o menos reactivo.

Esta reactividade é confirmada ao se verificar os resultados das análises de DRX aos diferentes produtos obtidos dos ensaios. Observa-se que para além do aparecimento de produtos de reacção (tais como a Katoite ou Stratlingite), ocorre uma diminuição/extinção da banda de material amorfo²⁶ (anexo V).

A razão entre os valores de índice de pozolanicidade de MK1 e CCA, mostra que existe uma boa concordância entre os dados obtidos pelos dois métodos – Quadro 6.4.

²⁵ Devido a condicionantes de tempo e de material não foi possível realizar ensaios a outros materiais.

²⁶ Temos o exemplo do CCA que não regista nenhum produto de reacção pelo DRX, visto que o material CSH que se forma não é detectado pelo equipamento, mas verifica-se uma diminuição da banda da fase amorfa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quadro 6.4 - Comparação de resultados obtidos pelos dois métodos de cálculo no ensaio de Chapelle – versão LCPC

Designação	IP Resíduo Insolúvel	Cal Consumida
MK1	79,9	33
CCA	52,3	20
Razão MK1/CCA	1,53	1,65

Este ensaio tem como base o ensaio de Chapelle anterior, mas em termos comparativos tem a vantagem de permitir determinar a pozolanicidade através de dois métodos independentes, um a partir do teor de resíduo insolúvel e o segundo pelo teor de cal consumida medida por ATG. É contudo em termos comparativos um ensaio mais demorado, e que necessita, se não existirem, de equipamentos específicos e mais caros.

6.1.3. Ensaio de Fratini

Como referido anteriormente, neste ensaio os materiais que não evidenciem ser pozolânicos na mistura com cimento (25 por cento de substituição em massa) aos 8 dias de reacção, é-lhes prolongado o tempo de reacção até 15 dias. Nos Quadros 6.5 e 6.6 e figura 6.3 apresentam-se os resultados obtidos, respectivamente aos 8 e 15 dias de reacção.

Quadro 6.5 - Resultados dos materiais considerados pozolânicos no ensaio de Fratini aos 8 dias

Designação	8 dias	
	[OH] mmol/l	[CaO] mmol/l
MK1	12,6	1,7
CCA	40,2	7,1
CV	55,9	7,3
MK2	41,0	12,2

Quadro 6.6 - Resultados do ensaio de Fratini aos 15 dias

Designação	15 dias	
	[OH] mmol/l	[CaO] mmol/l
CB	100,98	3,75
AE	49,48	7,11
V	42,66	7,56
CCE	54,13	8,73

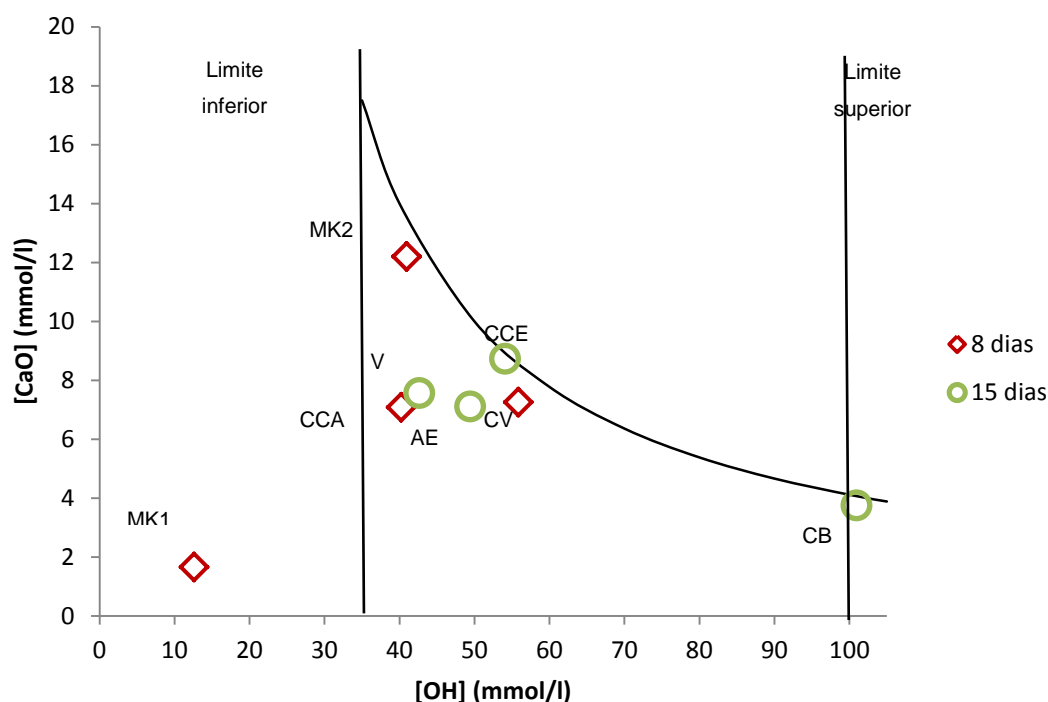


Figura 6.3 - Resultados do ensaio de Fratini referentes aos materiais estudados

De acordo com os resultados obtidos e para a mistura ensaiada, verifica-se que, de todos os materiais estudados, somente os materiais CCE e CB (duas cinzas de biomassa) não apresentam pozolanicidade, visto que os resultados se encontram próximos da curva de solubilidade do CaO, e no caso do CB o valor está mesmo fora dos limites de $[OH^-]$ admitidos para a curva de solubilidade do CaO. Também o valor do MK1 se encontra fora desses limites, embora neste caso seja o material que tenha tido o maior consumo de CaO e de OH^- , portanto indicativo de uma reactividade elevada. Contudo, tecnicamente o MK1 não poderia ser considerado pozolânico devido ao facto de estar fora dos limites.

Todos os outros materiais apresentam valores dentro dos limites de solubilidade do CaO e relativamente dispersos. Esta situação pode dever-se à maneira como os diferentes materiais reagem com os componentes do cimento.

Relativamente ao ensaio em si, este demonstra se uma mistura é ou não pozolânica quer aos 8 dias, como aos 15 dias de reacção. Não se obtém uma relação quantitativa relativamente à reactividade, no entanto pode-se admitir que as misturas que reagiram aos 8 dias podem ser consideradas mais pozolânicas que as misturas que reagiram aos 15 dias. O ensaio demonstra ser limitativo, uma vez que o resultado depende das proporções da mistura e somente indica se a mesma é reactiva ou não. A própria norma [IPQ 2005] refere que esta foi elaborada para testar cimentos pozolânicos quanto à sua natureza, e não para quantificar a reactividade de determinada pozolana ou mistura de cimento+pozolana.

Durante este estudo foi avaliada a hipótese de se utilizar o ensaio de Fratini para prever o comportamento da pozolana em termos do seu efeito na durabilidade de misturas cimentícias, isto é, variando as proporções da mistura de cimento:pozolana, verificar a evolução dos resultados em

RESULTADOS E DISCUSSÃO

termos do consumo da cal e dos hidróxidos. Na figura 6.4 apresenta-se o exemplo de duas misturas com o MK1, respectivamente com 25 por cento e 15 por cento de substituição de cimento.

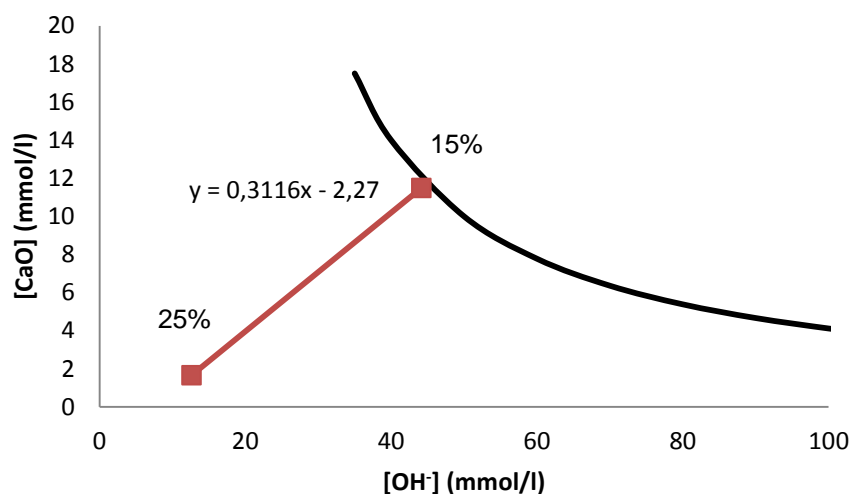


Figura 6.4 – Resultados do MK1 no ensaio de Fratini com diferentes teores (em massa) de substituição de MK na mistura

Os resultados indicam que (e uma vez que a relação entre os dois eixos é de 1:5) o MK1 teve maior consumo de CaO comparativamente ao OH^- . Um comportamento linear teria um declive de 0.2, no entanto teve um declive maior, o que pode indiciar um material mais propenso a consumir CaO que a baixar a $[\text{OH}^-]$. Estes dados abrem perspectivas para estudos de outros materiais variando as proporções da mistura, e na correlação desses dados com ensaios de durabilidade, por exemplo em ensaios de expansibilidade aos álcalis ou aos sulfatos.

6.1.4. Ensaio de Índice de Actividade

Este ensaio é o favorito dos engenheiros civis, visto que os resultados são obtidos em termos de resistência mecânica. Nos Quadros 6.7 e 6.8 e nas Figuras 6.5 a 6.7 apresentam-se os resultados obtidos de acordo com a norma NP EN 450-1 [IPQ, 2005] referentes aos materiais em estudo.

Quadro 6.7 - Resultados dos ensaios à compressão aos 28 e 90 dias de idade de acordo com a NP EN 450-1

Designação	28 dias		90 dias	
	σ (MPa)	C.V. (%)	σ (MPa)	C.V. (%)
Padrão	63,90	1,36	68,88	1,80
MK1	53,53	2,96	59,85	1,67
MK2	50,29	1,46	59,04	1,70
MK3	40,26	1,36	52,40	1,96
AE	42,53	1,62	53,82	1,64
CB	38,32	2,01	43,63	0,73
CCE	36,70	1,12	41,16	1,33
V	36,96	1,56	43,69	2,64

Quadro 6.8 - Resultados do Índice de Actividade de acordo com a NP EN 450-1

Designação	28 dias (%)	90 dias (%)	Variação 28-90 (%)
MK1	83,9	86,9	3,06
MK2	78,7	85,8	7,06
MK3	63,1	76,1	12,98
AE	66,5	78,1	11,57
CV	80,8	103,2	22,40
CB	59,9	63,3	3,34
CCE	57,4	59,7	2,29
V	57,8	63,4	5,57

Os resultados do índice de actividade (IA) aos 28 dias mostram que todos os materiais estudados apresentaram valores de resistência à compressão inferiores aos da argamassa padrão e resultado semelhante, à excepção do CV, aos 90 dias. Contudo, de acordo com a NP EN 450-1 [IPQ, 2005], são considerados pozolânicos os materiais que apresentem aos 28 dias valores de IA superiores a 75 por cento do valor de referência e de 85 por cento aos 90 dias. Com base nos resultados obtidos verifica-se que somente os materiais MK1, CV e MK2 são considerados pozolânicos.

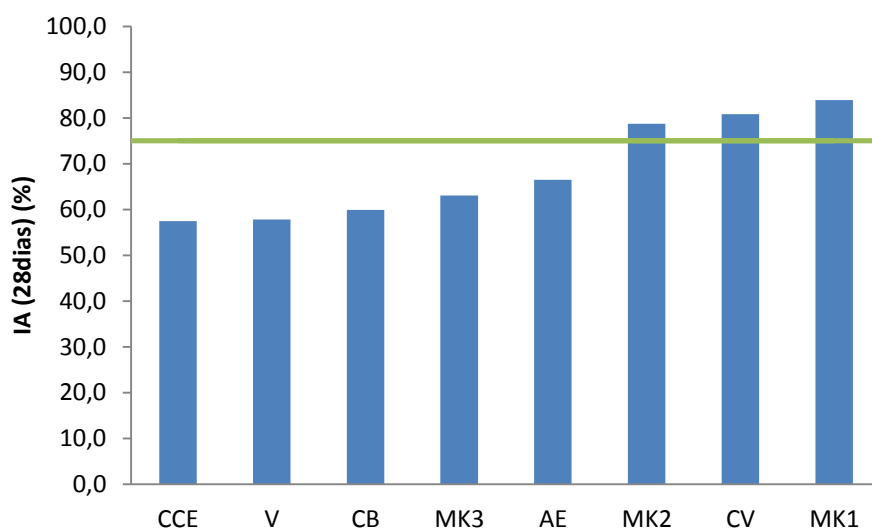


Figura 6.5 - Resultados do Índice Actividade aos 28 dias de acordo com a NP EN 450-1

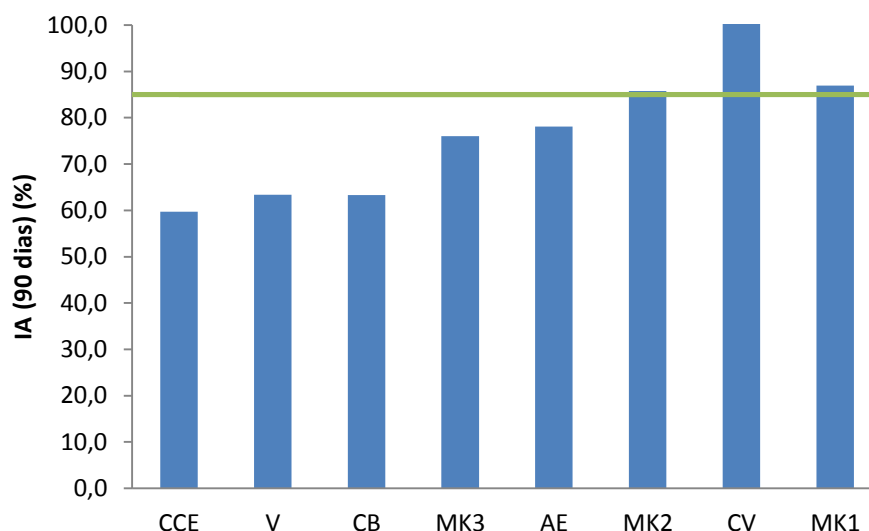


Figura 6.6 - Resultados do Índice Actividade aos 90 dias de acordo com a NP EN 450-1

A partir dos resultados obtidos é possível concluir também que existem diferenças ao nível da cinética da reacção pozolânica entre os vários materiais estudados – figura 6.7. A este respeito o CV foi de todos o que apresenta maior variação entre os 28 e os 90 dias nos resultados de IA, enquanto o MK1 foi o que apresentou menor variação. Os resultados da evolução do IA do MK1 confirmam os dados obtidos para este material nos ensaios de Chapelle e Fratini, ensaios estes realizados com um tempo reaccional menor.

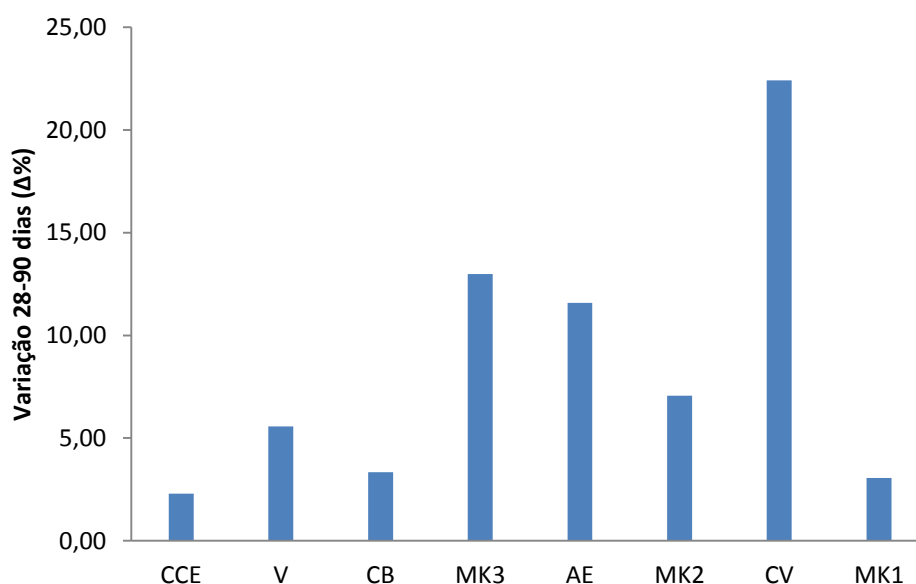


Figura 6.7 - Variação do IA entre os 28 e os 90 dias

Com o objectivo de confirmar a presença de compostos hidráulicos nas argamassas ensaiadas aos 28 dias, seleccionaram-se duas amostras para observação ao MEV, respectivamente MK1 e AE, a primeira que tinha evidenciado pozolanicidade e a segunda sem pozolanicidade. Na observação ao MEV da amostra MK1 eram evidentes diferentes tipos de géis (figura 6.8), de silicatos

de cálcio hidratados (CSH) e aluminatos de cálcio hidratados (CAH) sobre toda a pasta, o que traduz a ocorrência de reacções pozolânicas entre o MK1 e o cimento Portland. De referir que não foi possível detectar a presença de partículas de MK1 na pasta (Figura 6.8), o que por um lado se deve à diminuta granulometria do material, mas também à sua reacção com o cimento. Relativamente à amostra AE (Figura 6.9) a observação ao MEV evidenciou aspectos que justificam a sua baixa pozolanicidade, nomeadamente grãos de AE pouco envolvidos pela pasta de cimento, indicativo que o material tenha funcionado essencialmente como filler.

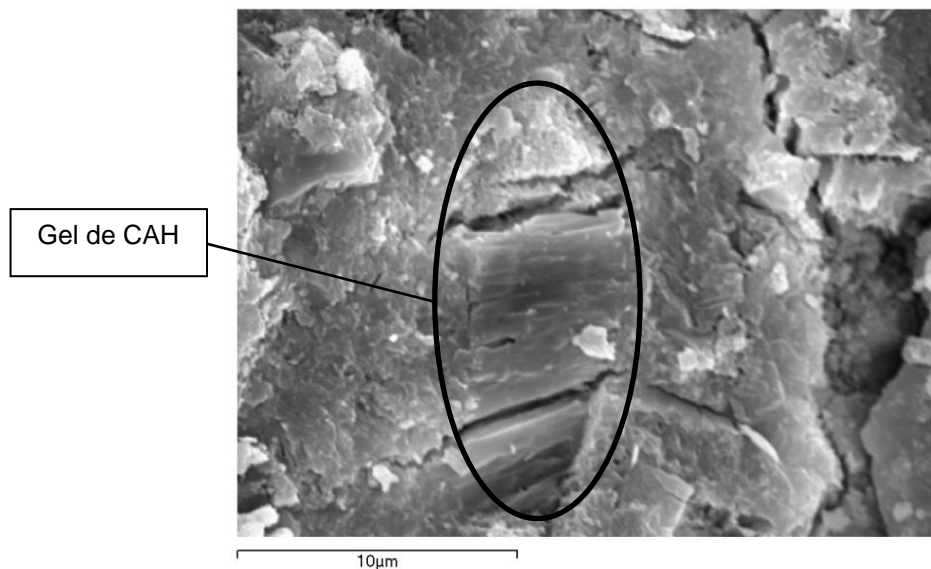


Figura 6.8 – Observação ao MEV da argamassa MK1, em que além de geles CSH estão presentes CAH.

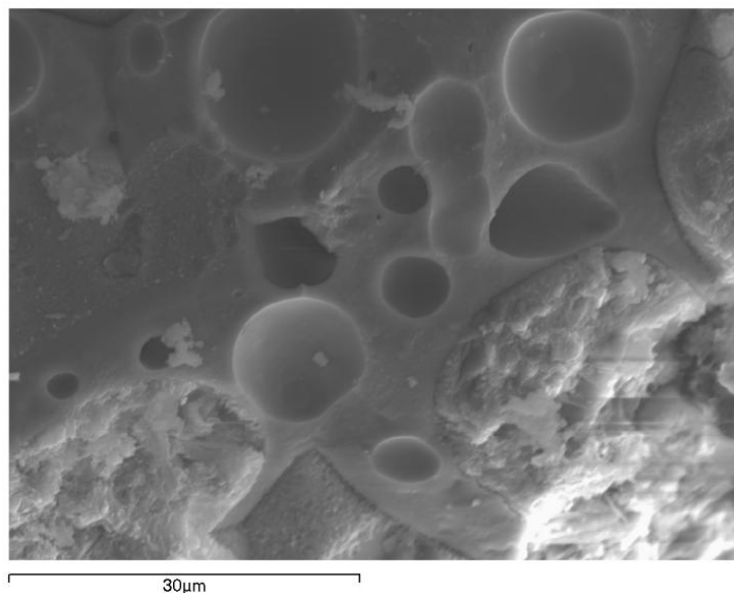


Figura 6.9 - Observação ao MEV da argamassa AE, em que é evidente o material AE pouco envolvido pela pasta de cimento.

No entanto, a presença aos 28 dias de AE por reagir, algo que não acontece na amostra MK1, confirma que este material tem uma reactividade mais lenta que o MK1, o que está de acordo com a variação nos IA dos materiais estudados ao longo do tempo - figura 6.7.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Outro aspecto a referir é que a norma NP EN 450-1 requer que as argamassas tenham espalhamentos iguais; porém quando a quantidade de água é mantida constante verifica-se um aumento dos valores de resistência à compressão, aumento que é acompanhado por uma variação entre os 28 e os 80 dias equivalente à das argamassas com o mesmo espalhamento.

Quadro 6.9 – Resultados de IA para argamassas com igual espalhamento e com igual quantidade de água

Designação ²⁷	Quantidade de água (ml)	28 dias (%)	90 dias (%)	Variação 28-90 (%)
MK1 me	240	83,9	86,9	3,06
MK1 ma	225	97,7	101,0	3,36

Como se viu este ensaio identifica a potencialidade de certos materiais em serem pozolânicos, assim como quantifica essa mesma pozolanicidade. No entanto, não quantifica o consumo de cal nem o comportamento a curto prazo.

6.1.5. Medição do consumo de portlandite por termogravimetria

Nos Quadros 6.10 e 6.11 apresentam-se, respectivamente, os valores de portlandite residual e de consumo ao longo do tempo, teores determinados por ATG, para as amostras CV e CCA.

Quadro 6.10 – Variação do teor de portlandite (em percentagem) ao longo do tempo por ATG

Dias	Teor de Ca(OH)_2	
	CV	CCA
1	67	61
3	65	61
7	64	58
14	62	56
21	61	53
28	59	52

Quadro 6.11 - Variação do consumo de portlandite ao longo do tempo por ATG

Dias	Consumo de Ca(OH)_2	
	CV	CCA
1	10	19
3	13	19
7	14	23
14	17	26
21	18	29
28	21	30

²⁷ me – igual espalhamento, ma – igual massa de água

Na figura 6.10 apresentam-se de forma gráfica os resultados do consumo de portlandite para as amostras CV e CCA. Como se verifica, os dois materiais apresentam um comportamento similar, embora o CCA apresente uma maior velocidade de consumo de portlandite (0,44 por cento/dia) comparativamente ao CV (0,36 por cento/dia), indicando que o CCA é mais reactivo que o CV, o que está de acordo com os dados obtidos nos ensaios Chapelle (secções 6.1.1 e 6.1.2).

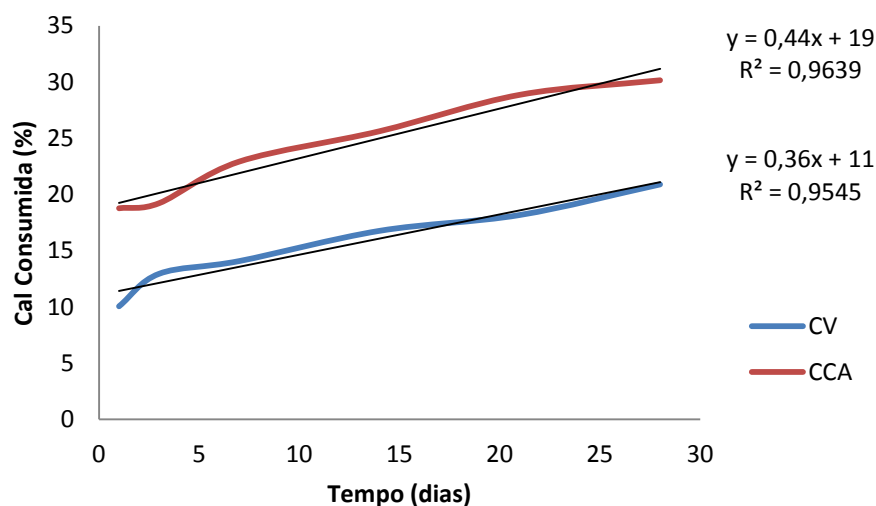


Figura 6.10 - Variação do consumo de portlandite para o CCA e CV ao longo do tempo

Relativamente ao procedimento deste ensaio, trata-se dum ensaio longo (28 dias no mínimo), mas em que é possível avaliar o comportamento cinético de um material numa mistura com cal. Este ensaio foi desenvolvido em condições de cura controladas²⁸ que não são representativas do ambiente natural. Assim, é necessário ter em conta que este comportamento representa a mistura estudada (1 pozolana: 3 ligante) em condições de cura favoráveis à reacção pozolânica. Pese embora esta limitação, trata-se de um excelente ensaio para estudar a cinética da reacção.

6.1.6. Variação da condutividade por medição da resistência eléctrica

No Quadro 6.12 apresentam-se os resultados obtidos referentes aos materiais ensaiados (o desenvolvimento das curvas apresenta-se no Anexo IV).

Quadro 6.12 - Resultados do ensaio de medição da resistividade eléctrica

Designação	Δ Resistividade ($\Omega\text{m/h}^{29}$)	C.V. (%)
Cal	0,198	0,43
MK1	1,586	8,89
CCE	0,232	-

²⁸ Câmara húmida (HR superior a 95%) a 20°C.

²⁹ Variação da resistividade ao longo do tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste ensaio devem ser avaliados comparativamente a um material de referência; neste caso a opção foi tomar como referência a reacção de carbonatação duma pasta de cal aérea.

Dos valores obtidos (Quadro 6.13) verifica-se que a pasta com MK1 é a que apresenta a velocidade de reacção mais elevada, enquanto a CCE é a que apresenta a menor velocidade de reacção, estando muito próxima da cal. Estes resultados indicam que o primeiro material é muito reactivo, enquanto o segundo é um material pouco reactivo.

As dificuldades verificadas³⁰, algumas delas já discutidas no capítulo 5.2.5, associado ao tempo disponível, não possibilitaram o estudo de outras misturas.

No Quadro 6.13 resumem-se os principais aspectos dos diferentes ensaios estudados de avaliação da reactividade pozolânica. É evidente deste Quadro que o método Chapelle é o que se desenvolve em menos tempo, além de ser um dos que mede directamente o consumo de cal.

Quadro 6.13 - Resumo dos ensaios realizados de acordo com o tipo de ligante, duração e determinação

	Chapelle	Chapelle (versão LCPC)	Fratini	Índice de Actividade	ATG	Resistência Eléctrica
Ligante	Cal	Cal	Cimento	Cimento	Cal	Cal
Duração	16 h	4 dias	8 ou 15 dias	28 e 90 dias	28 dias	7-14 dias conforme reactividade
Determinação	Consumo de cal	Consumo de cal	Consumo de cal e OH ⁻	Resistência mecânica	Consumo de cal	Resistência mecânica

6.2. Resultados comparativos entre ensaios

Neste capítulo procura-se avaliar a existência ou não de boas correlações (ou comportamentos similares) entre os diferentes ensaios. Tomou-se como referência para a comparação o método Chapelle, já que é de todos o que se realiza em menor tempo e também por medir o consumo de cal.

6.2.1. Ensaio de Chapelle

- Chapelle Vs Chapelle (versão LCPC)

Na figura 6.11 mostram-se os resultados obtidos nos dois ensaios Chapelle.

³⁰ Foram feitos 18 ensaios e, destes, somente cinco foi possível estudar.

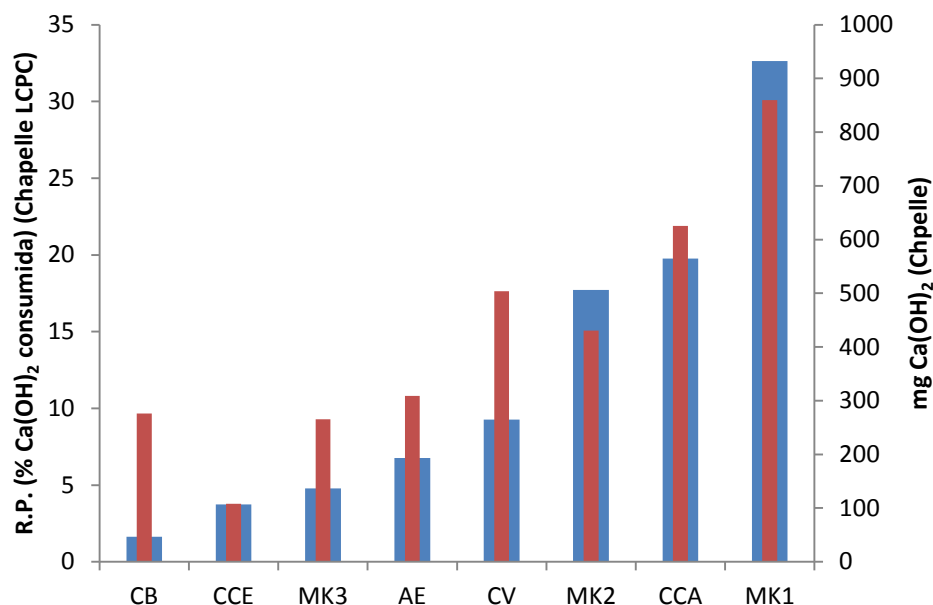


Figura 6.11 – Resultados dos métodos Chapelle (vermelho) e de Chapelle – versão LCPC (azul)

Verifica-se que existe alguma semelhança entre os resultados nos dois métodos, excepção feita para CB, ou CV, que apresentam um melhor comportamento na versão original do método Chapelle. Estas variações podem ficar a dever-se quer ao diferente tempo reaccional (16h no primeiro método e 4 dias no segundo método) quer à temperatura dos ensaios ($\Delta T = 50^\circ\text{C}$). Quer o tempo de ensaio como a temperatura são factores, como se viu, que influenciam os resultados de reactividade pozolânica.

- Chapelle Vs Fratini

No Quadro 6.14 indica-se, para as idades de 8 e 15 dias³¹, por ordem crescente o consumo de hidróxido de cálcio dos materiais testados

Quadro 6.14 - Consumo de cal no ensaio de Chapelle Vs os dias necessários para detectar a pozolanicidade pelo ensaio de Fratini

Designação	Consumo (mg Ca(OH) ₂)	Dias
CCE	108,0	15
CB	276,1	15
AE	309,0	15
V	363,8	15
MK2	430,6	8
CV	504,0	8
CCA	625,7	8
MK1	859,9	8

³¹ A idade de 8 ou 15 dias refere-se à idade em que se verificou que o consumo de CaO e OH⁻ do material em ensaio ficou abaixo da curva de solubilidade do CaO.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Constata-se que os materiais que consumiram mais portlandite foram também os que necessitaram de menos tempo reaccional (8 dias). Para além disso, parece verificar-se a existência de uma “fronteira”, aproximadamente no valor de 400 mg de portlandite, que pode ser indicativa da zona de passagem entre os dois períodos de reacção.

Os gráficos das figuras 6.12 a 6.15 mostram as relações obtidas entre os dados do ensaio Chapelle e do ensaio Fratini.

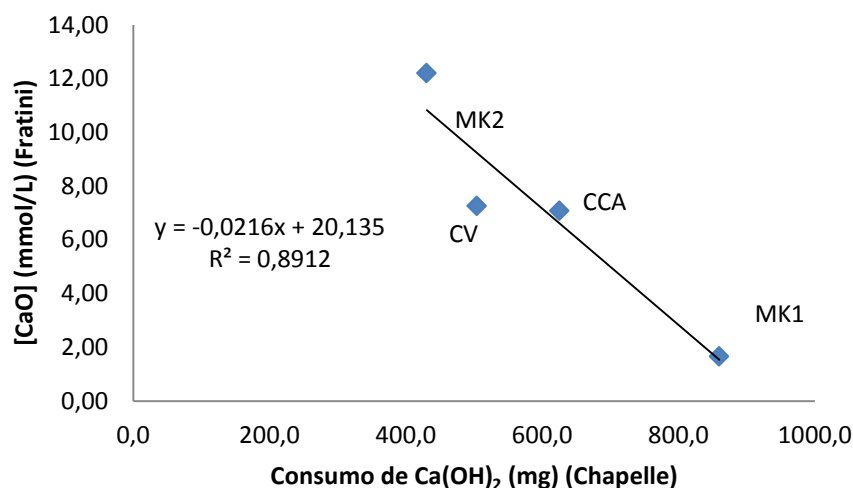


Figura 6.12 – Relação entre o consumo de cal no ensaio Chapelle Vs concentração de CaO aos 8 dias no ensaio Fratini

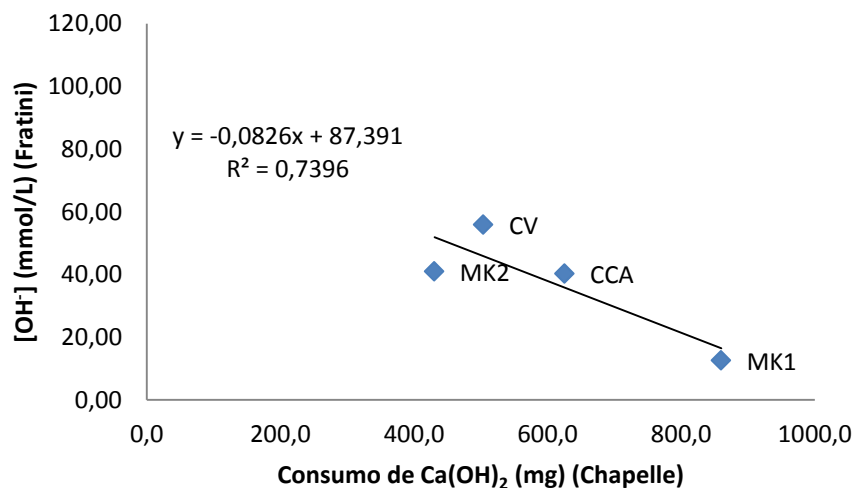


Figura 6.13 – Relação entre o consumo de cal no ensaio Chapelle Vs concentração de OH^- aos 8 dias no ensaio Fratini

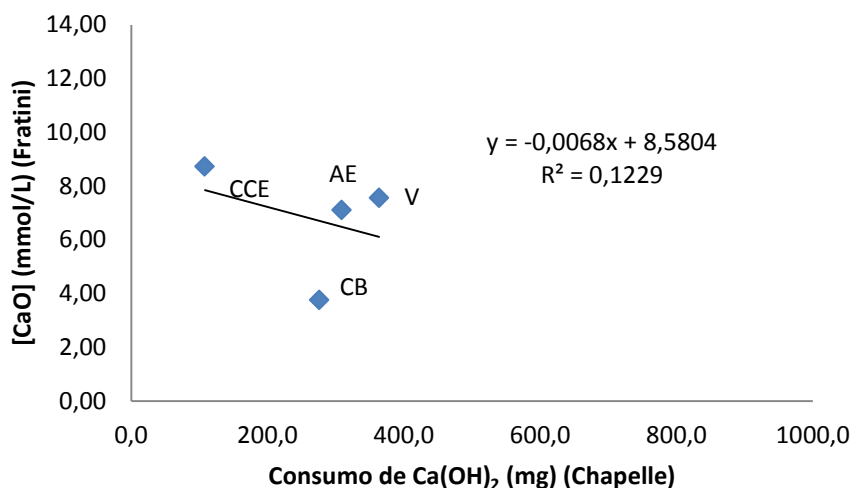


Figura 6.14 - Relação entre o consumo de cal no ensaio Chapelle Vs concentração de CaO aos 15 dias no ensaio Fratini

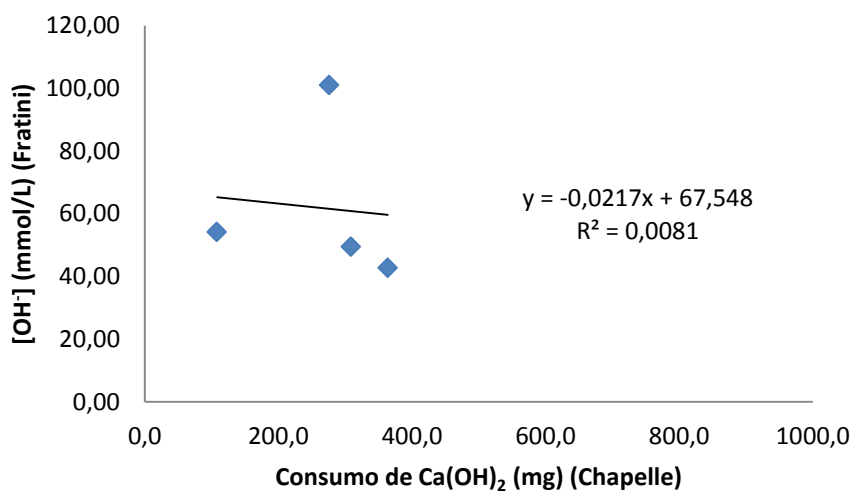


Figura 6.15 - Relação entre consumo de cal no ensaio Chapelle Vs concentração de OH^- aos 15 dias no ensaio Fratini

Analisando os gráficos obtidos, verifica-se que os materiais pozolânicos cujo tempo de reacção foi menor (8 dias) apresentaram maior linearidade, quer quando comparados com a concentração de CaO residual, como com a concentração de OH^- . Esta situação não se verificou para os materiais que necessitaram de maior tempo reaccional (15 dias). Teria sido interessante estudar se o comportamento linear observado aos 8 dias ocorria para todos os materiais, pois permitiria verificar a existência de diferentes comportamentos reaccionais ao longo do tempo.

- Chapelle Vs Índice de Actividade

Nas figuras 6.16 e 6.17 apresentam-se os gráficos que relacionam os dados do consumo de portlandite no ensaio de Chapelle com os do IA aos 28 dias e 90 dias, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

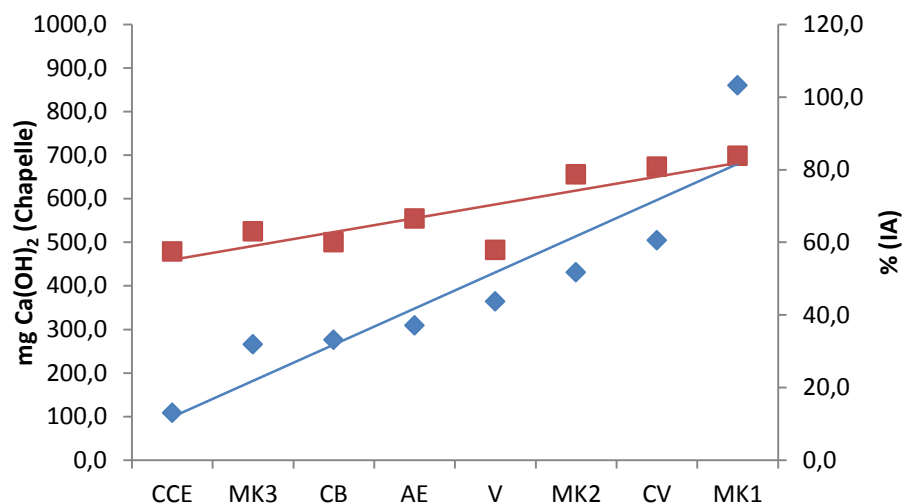


Figura 6.16 - Relação entre o consumo de cal no ensaio Chapelle (azul) Vs IA aos 28 dias (vermelho)

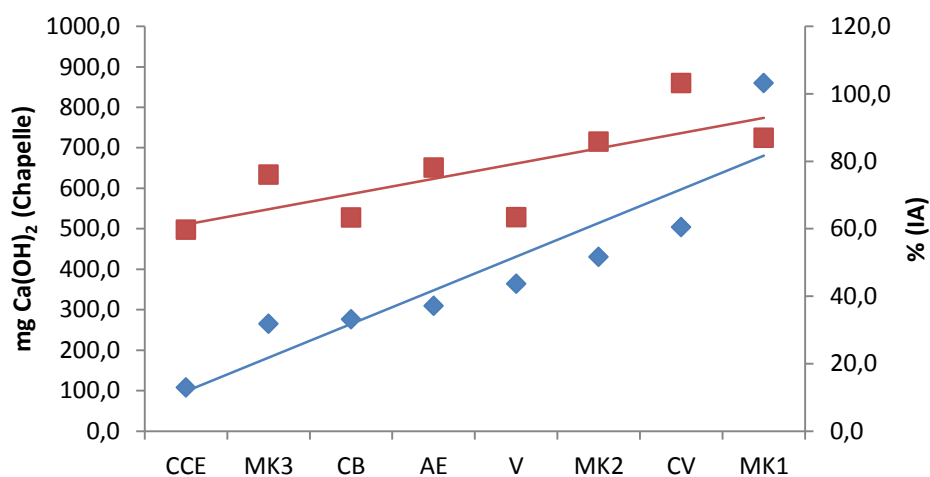


Figura 6.17 - Relação entre o consumo de cal no ensaio Chapelle (azul) Vs IA aos 90 dias (vermelho)

Das figuras 6.16 e 6.17 verifica-se que existe alguma linearidade entre os resultados de Chapelle e os resultados de índice de actividade aos 28 dias, situação que não se repete para os resultados de índice de actividade aos 90 dias. Esta situação parece indicar que o ensaio Chapelle se correlaciona melhor com os resultados do IA aos 28 dias, pois no Chapelle é usado um tempo reaccional mais curto o que, em termos comparativos, é mais aferidor do ganho de resistência mecânica aos 28 dias de argamassas com pozolanas.

- Chapelle Vs Termogravimetria

No Quadro 6.15 indicam-se os resultados obtidos do consumo de portlandite no ensaio Chapelle e no ensaio de ATG.

Quadro 6.15 - Comparação dos resultados de Chapelle e de ATG

Material	Consumo de cal (mg Ca(OH) ₂)	Teor de cal consumida (%/dia)
CV	504,0	0,36
CCA	625,7	0,44
Razão CCA/CV	1,24	1,22

Ao analisar o Quadro 6.15, verifica-se que existe para os dois materiais testados uma boa correlação.

- Chapelle Vs Resistência Eléctrica

No Quadro 6.16 indicam-se os resultados obtidos do consumo de portlandite no ensaio Chapelle e no ensaio de resistência eléctrica.

Quadro 6.16 - Comparação dos resultados de Chapelle e de Resistência eléctrica

Pozolana	Consumo (mg Ca(OH) ₂)	ΔResistividade (Ω.m/h)
CCE	108	0,23
MK1	860	1,59
Razão MK1/CCE	7,96	6,83

Ao contrário do que se verificou no ensaio ATG, neste caso não se verifica tão boa correlação. Verifica-se que existe um material que apresenta quer mais consumo de cal, como maior resistência eléctrica, mas a relação entre os resultados apresentam-se na mesma grandeza. Caso a aplicação e execução do ensaio fosse mais fácil, bem como a disponibilidade de tempo, teria sido interessante comprovar a correlação para os outros materiais.

6.2.2. Ensaio de Chapelle (LCPC)

Ao analisar-se o ensaio de Chapelle (LCPC) comparativamente aos restantes, obtiveram-se os resultados que se apresentam de seguida (tendo em conta que os ensaios Chapelle Vs Chapelle LCPC já foi previamente estudado).

- Chapelle LCPC Vs Fratini

Quando correlacionados os valores obtidos pelo ensaio Chapelle (LCPC) com os registados no ensaio de Fratini, obtiveram-se o Quadro 6.17 e as figuras 6.18 a 6.21.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quadro 6.17 - Comparação da reactividade pozolânica pelo ensaio Chapelle LCPC e os dias a que ocorreu o ensaio de Fratini

Pozolana	Reactividade (% cal consumida)	Dias
CB	2	15
CCE	4	15
AE	7	15
CV	9	8
MK2	18	8
CCA	20	8
MK1	33	8

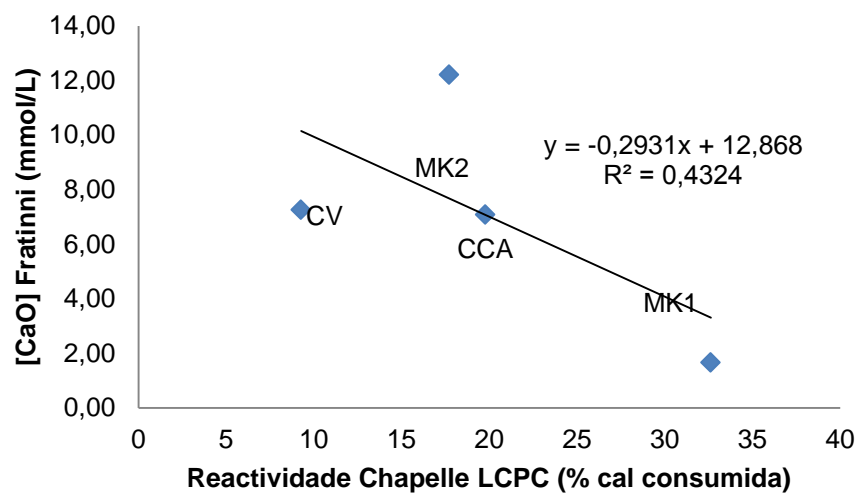


Figura 6.18 - Reactividade pelo ensaio de Chapelle LCPC Vs a concentração de CaO detectado em solução por titulação aos 8 dias no ensaio de Fratini

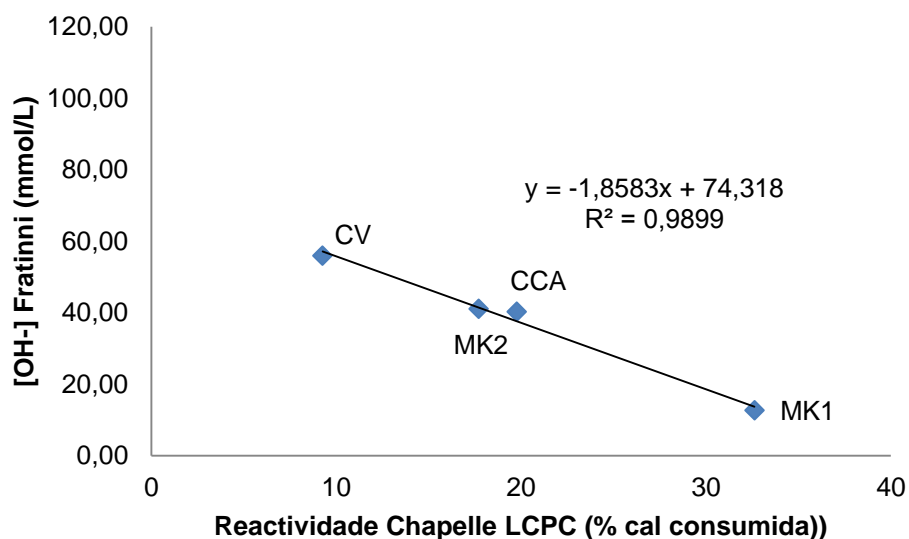


Figura 6.19 - Reactividade pelo ensaio de Chapelle LCPC Vs a concentração de OH⁻ detectado em solução por titulação aos 8 dias no ensaio de Fratini

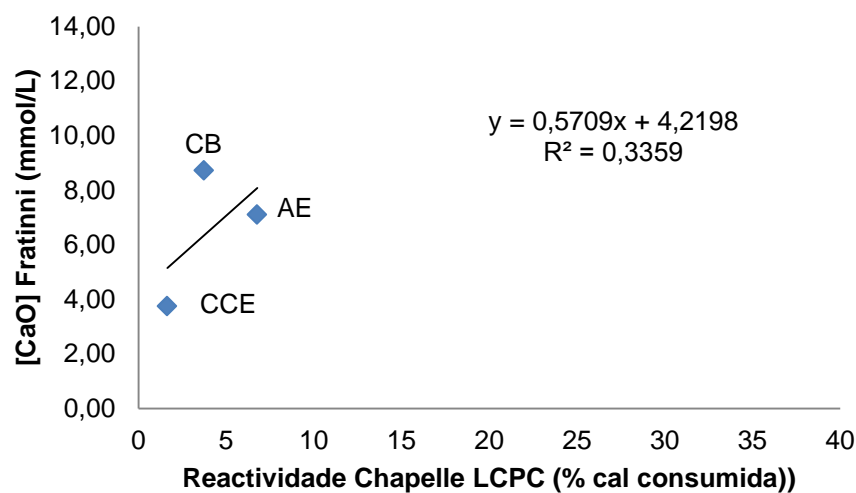


Figura 6.20 - Reactividade pelo ensaio de Chapelle LCPC Vs a concentração de CaO detectado em solução por titulação aos 15 dias no ensaio de Fratini

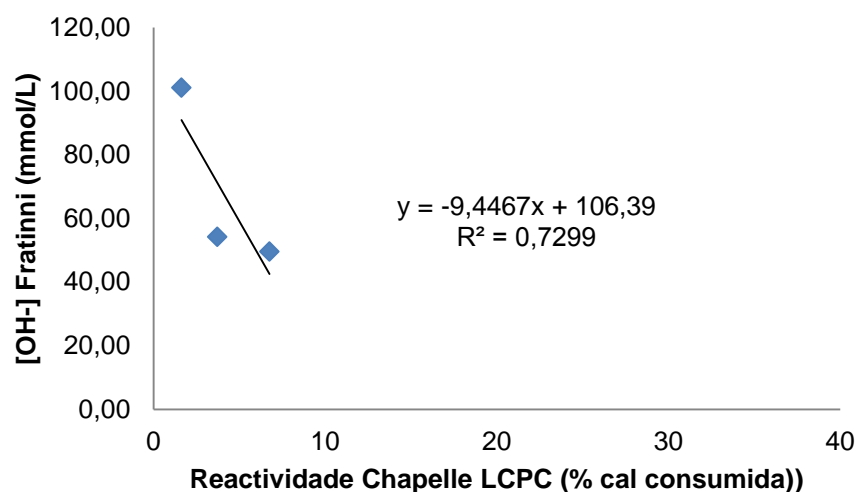


Figura 6.21 - Reactividade pelo ensaio de Chapelle LCPC Vs a concentração de OH- detectado em solução por titulação aos 15 dias no ensaio de Fratini

- Chapelle LCPC Vs Índice de Actividade

Analisando os resultados de ambos os ensaios e colocando-os em gráficos, obtiveram-se os apresentados nas figuras 6.22 e 6.23.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

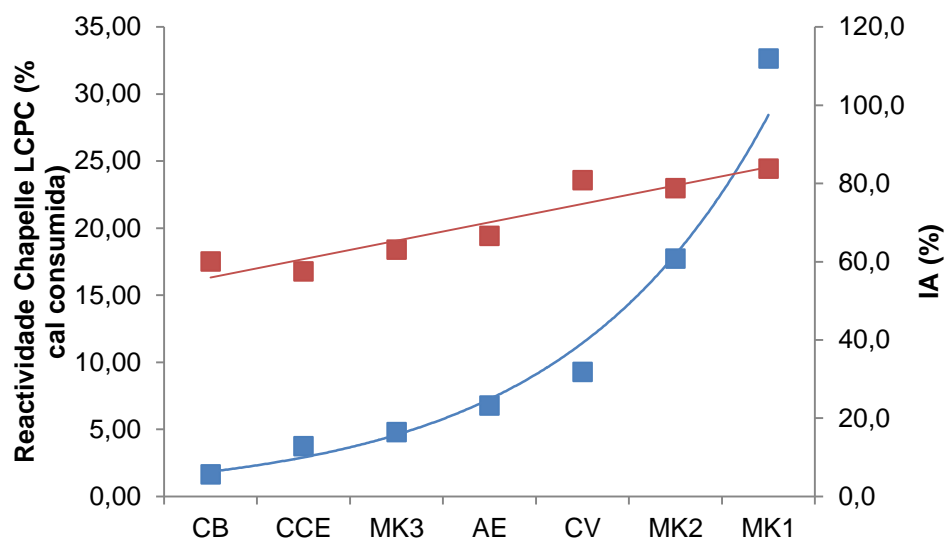


Figura 6.22 - Comparação entre os resultados do ensaio de Chapelle LCPC (azul) Vs os resultados do ensaio de índice de pozolanidade a 28 dias

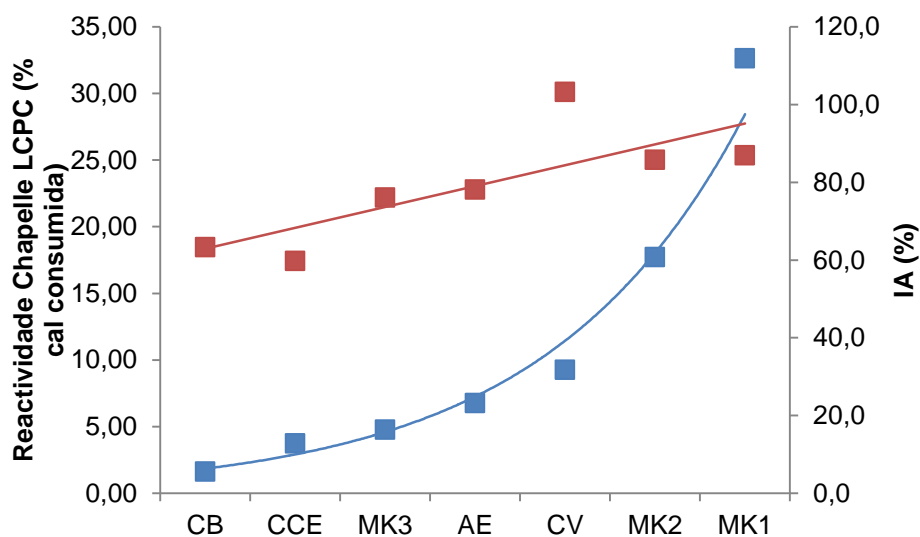


Figura 6.23 - Comparação entre os resultados do ensaio de Chapelle LCPC (azul) Vs os resultados do ensaio de índice de pozolanidade a 90 dias

- Chapelle LCPC Vs Termogravimetria

Seguindo o mesmo raciocínio utilizado para a comparação feita para o ensaio de Chapelle, obteve-se o Quadro 6.18.

Quadro 6.18 - Comparação dos resultados de ATG e Chapelle LCPC para duas pozolanas

Pozolana	Reatividade (% cal consumida)	percentagem cal consumida (%/dia)
CV	9	0,36
CCA	20	0,44
CCA/CV	2,1	1,2

- Chapelle LCPC Vs Condutivimetria

Aqui também só se compararam os resultados conforme o que foi feito para o ensaio de Chapelle, obtendo-se os resultados apresentados no Quadro 6.19.

Quadro 6.19 - Comparação dos resultados de Condutivimetria e Chapelle LCPC para duas pozolanas

Pozolana	Reactividade (TG)	Δ Resistividade ($\Omega.m/h$)
CCE	4	0,23
MK1	33	1,59
MK1/CCE	8,74	6,83

Como a correlação Chapelle Vs Chapelle LCPC já foi analisada anteriormente (Capítulo 6.2.1) verificou-se que existia correlação entre os valores, mas com algumas discrepâncias.

Então, analisando os dados obtidos, estes podem-se resumir nos seguintes pontos:

Fratini:

- Verifica-se melhor correlação aos 8 dias que aos 15 dias;
- Melhor correlação para o íon OH^- que o íon Ca^{2+} ;
- Comparativamente, o ensaio Chapelle LCPC tem melhor correlação que o ensaio Chapelle.

Índice de Actividade:

- Existe uma correlação geral, mas ao nível particular, verifica-se que o CV si fora da linearidade;
- Maior correlação aos 28 dias que aos 90 dias;
- Quando comparado com Chapelle existe uma melhor correlação;

Termogravimetria:

- Os dados são inconclusivos.

Condutivimetria:

- Os dados são inconclusivos.

Este método apresenta melhores correlações, possivelmente devido à diferença de tempo e métodos de análise de resultados que o ensaio de Chapelle normalizado.

6.2.3. Ensaio de Fratini

Na continuação da comparação de resultados, entra-se agora no capítulo dos ensaios de Fratini, tendo sido já analisado previamente o comportamento deste ensaio quando comparado com os ensaios de Chapelle e Chapelle LCPC.

- Fratini Vs Índice de actividade

Tendo em conta que temos quatro idades de cura diferentes, divide-se a análise em dois grupos diferentes - ensaio de Fratini aos 8 dias e aos 15 dias.

Para os 8 dias temos os resultados obtidos apresentados nas figuras 6.24 a 6.27.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

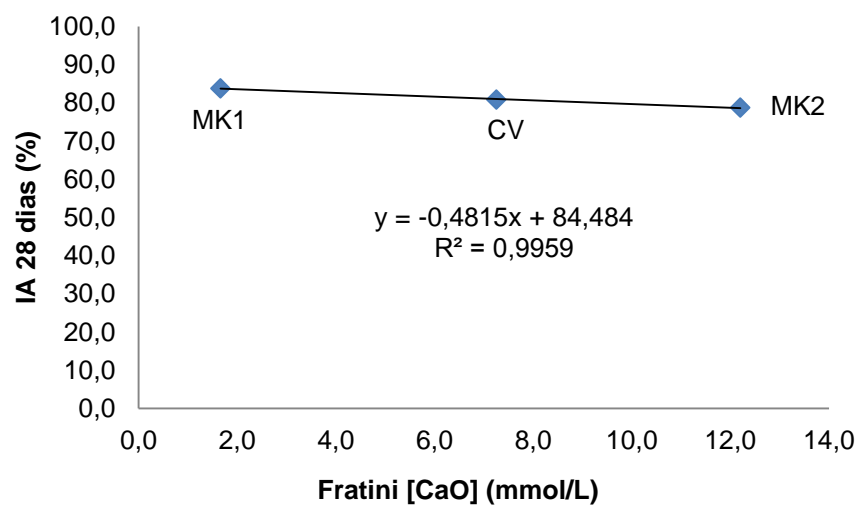


Figura 6.24 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 28 dias e resultados da concentração de CaO para o ensaio Fratini aos 8 dias

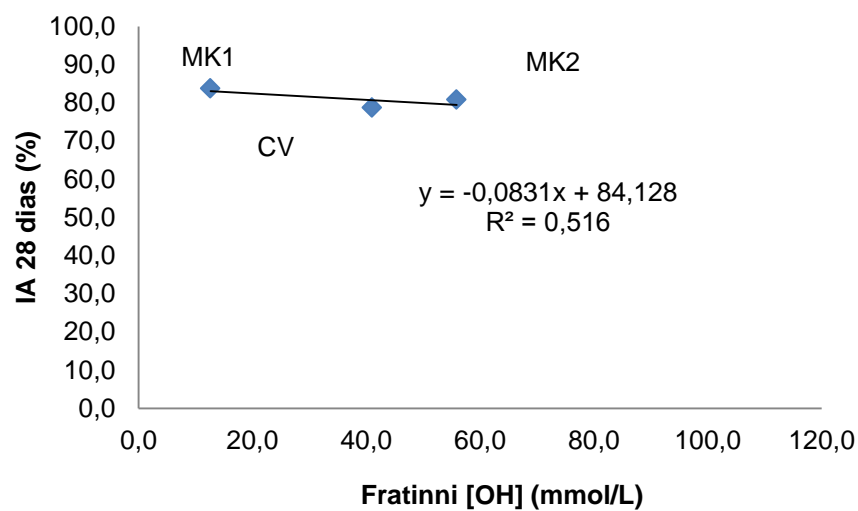


Figura 6.25 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 28 dias e resultados da concentração de OH⁻ para o ensaio Fratini aos 8 dias

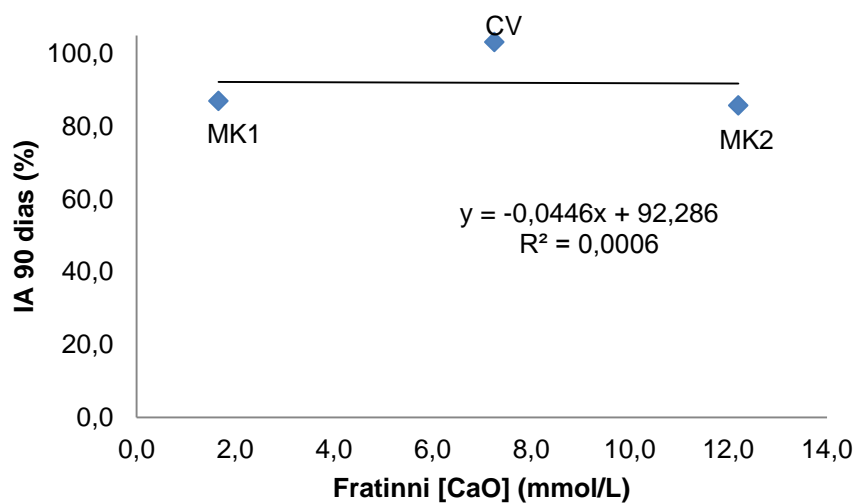


Figura 6.26 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 90 dias e resultados da concentração de CaO para o ensaio Fratinni aos 8 dias

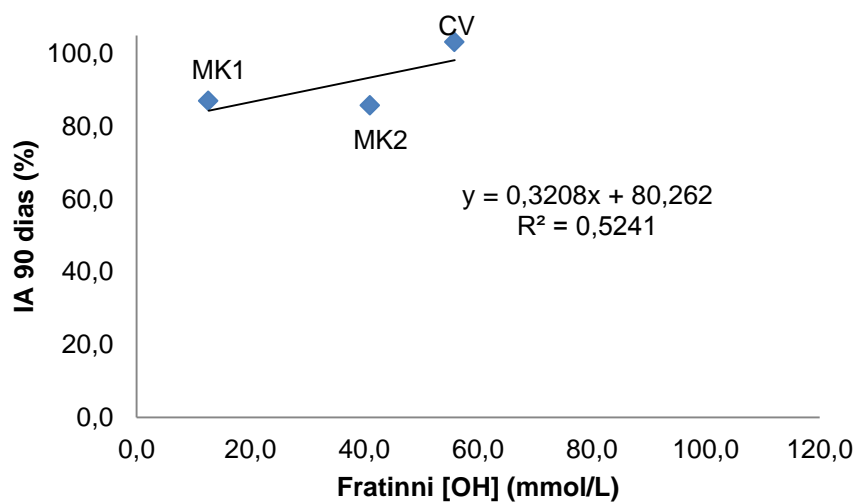


Figura 6.27 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 90 dias e resultados da concentração de OH- para o ensaio Fratinni aos 8 dias

Relativamente aos ensaios de Fratinni realizados aos 15 dias, quando comparados com os ensaios de IA aos 28 e 90 dias, obtiveram-se os gráficos apresentados nas figuras 6.28 a 6.31.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

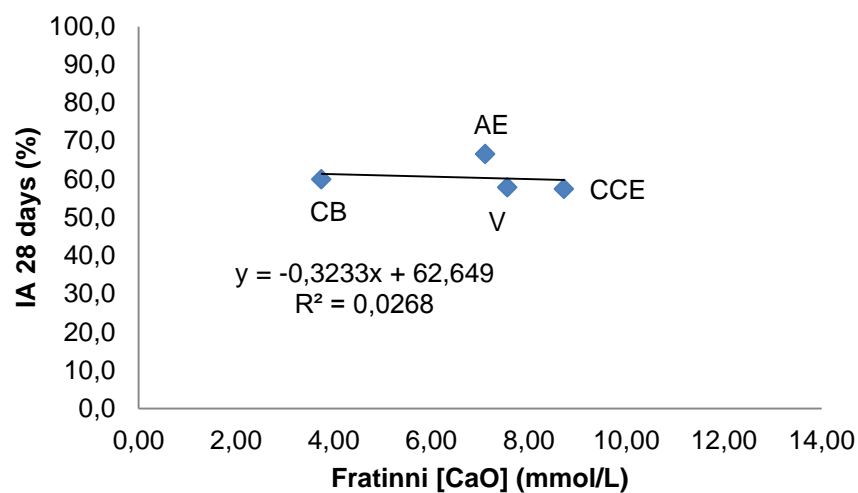


Figura 6.28 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 28 dias e resultados da concentração de CaO para o ensaio Fratini aos 15 dias

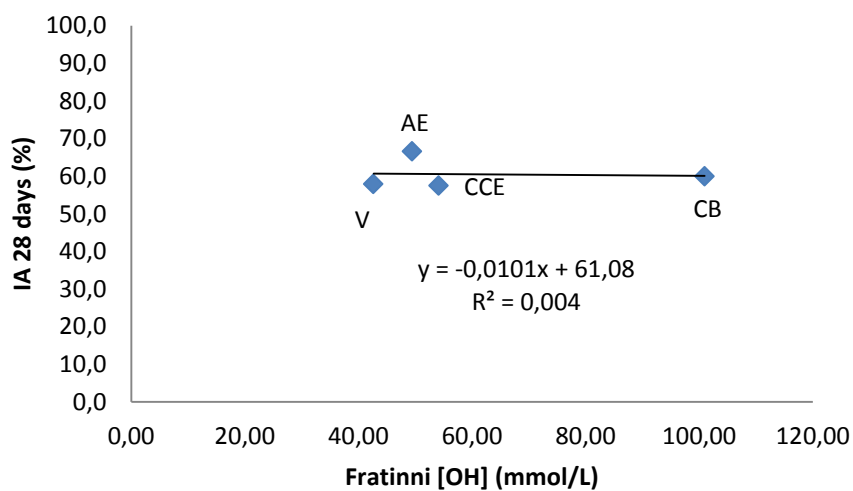


Figura 6.29 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 28 dias e resultados da concentração de OH para o ensaio Fratini aos 15 dias

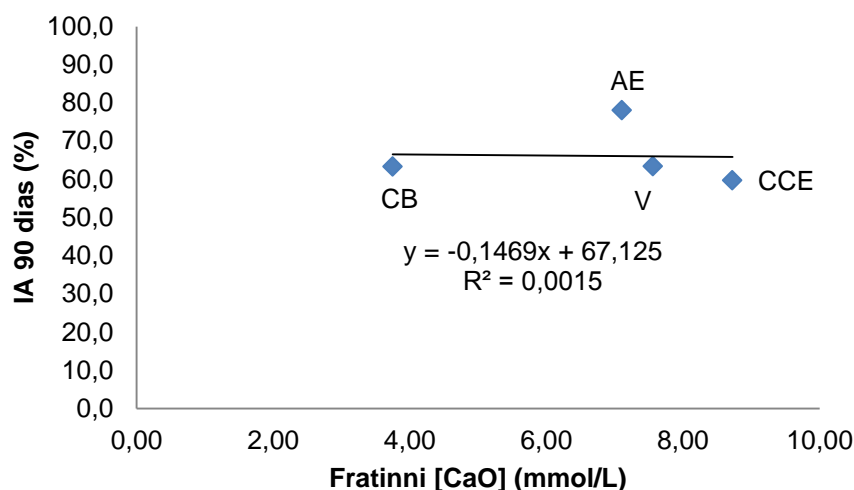


Figura 6.30 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 90 dias e resultados da concentração de CaO para o ensaio Fratini aos 15 dias

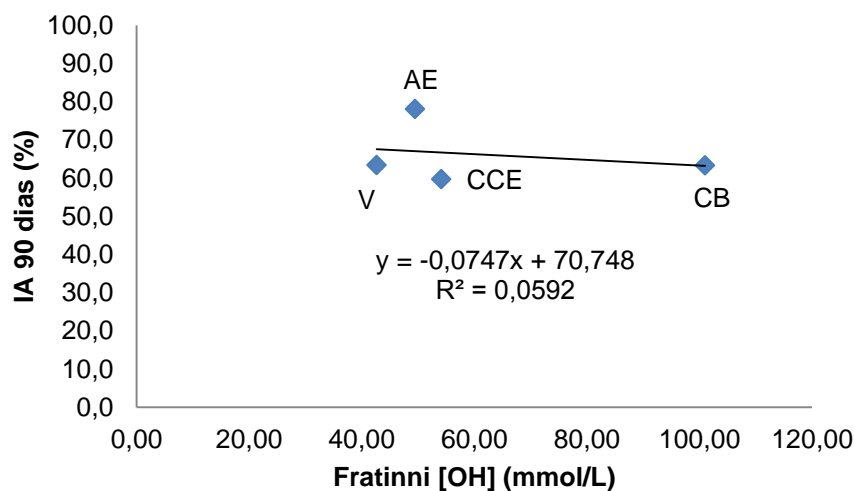


Figura 6.31 - Comparação de resultados entre os ensaios de IA aos 90 dias e resultados da concentração de OH para o ensaio Fratini aos 15 dias

- Fratini Vs Termogravimetria

Comparando os valores das diferentes titulações com os resultados obtidos pela termogravimetria, obtiveram-se os resultados de acordo com o Quadro 6.20.

Quadro 6.20 - Comparação dos resultados de ATG e Fratini para duas pozolanas

Pozolana	Percentagem cal consumida (%/dia)	[OH]	[CaO]
CV	0,36	55,9	7,3
CCA	0,44	40,2	7,1
CCA/CV	1,2	1,388959 ³²	1,025641

³² Para esta situação fez-se o cálculo inverso, ou seja, o valor corresponde a CV/CCA, visto que o que é determinado é a concentração de [OH] ou [CaO] não consumido pela pozolana ou presente na água ou solução de titulação.

- *Fratini Vs Condutivimetria*

Os resultados obtidos nos ensaios de Fratini e de Condutivimetria estão presentes no Quadro 6.21.

Quadro 6.21 - Comparação dos resultados de Condutivimetria e Fratini para duas pozolanas

Pozolana	Δ Resistividade ($\Omega.m/h$)	[OH]	[CaO]
CCE	0,23	12,6	1,7
MK1	1,59	54,13	8,73
MK1/CCE	6,83	4,29	5,24

Então, analisando os dados obtidos neste capítulo, estes podem-se resumir nos seguintes pontos:

Índice de Actividade:

- Existe uma correlação entre o ensaio de Fratini 8 dias e o IA de 28 dias, mas todos os outros apresentam uma baixa correlação ou não apresentam de todo.

Termogravimetria:

- Embora os valores apresentem entre eles uma relação, o que pode indicar uma relação no comportamento, os resultados não são conclusivos a esse ponto.

Condutivimetria:

- Os dados são inconclusivos.

Quanto ao resto dos ensaios, estes não serão comparados porque, devido a várias razões, não foi possível realizar ensaios de índice de actividade aos 28 e 90 dias ao material CCA, porque não havia massa suficiente para tal. Como os resultados de IA se encontram todos entre os valores de 57 e 103 por cento, não é possível de obter as mesmas relações que as obtidas para a condutivimetria, e tendo em conta que só temos duas amostras diferentes quer para o ensaio de termogravimetria, quer para o ensaio de condutivimetria não é possível retirar conclusões relativamente a esses dois.

6.2.4. Influência do tipo de ligante nos ensaios de reactividade pozolânica

Após a análise das condicionantes de cada ensaio de reactividade pozolânica e das possíveis correlações existentes, há que ter em conta que aqueles se realizaram com diferentes tipos de ligante e com diferentes tempos de cura, daí que os resultados obtidos devam ser discutidos à luz de cada um desses parâmetros.

Nos ensaios em que o parâmetro de avaliação da reactividade foi o consumo de portlandite (os dois ensaios Chapelle e o de ATG) foi utilizado como ligante a cal aérea hidratada, enquanto nos ensaios Fratini e Índice de Actividade foi usado como ligante o cimento Portland. Dado que os ligantes foram diferentes haverá comportamentos diferentes quer na cura como na disponibilidade de portlandite para a reacção, pelo que as comparações entre ensaios devam ter em atenção o tipo de ligante, e para cada um desses tipos então o ensaio mais adequado. Devido a limitações temporais

não se pode fazer neste trabalho uma análise mais exaustiva da influência do tipo de ligante, mas em trabalhos futuros deverá ser uma das vertentes a estudar.

6.2.4. Duração dos ensaios de reactividade pozolânica

Os tempos de cura e de reactividade variam de ensaio para ensaio. Verifica-se que existe uma correlação entre os ensaios mais rápidos, como nos dois ensaios Chapelle, e outros mais longos como os ensaios Fratini a 8 dias e IA a 28 dias.

Parece poder inferir-se que conforme a aplicação pretendida para a pozolana assim poder-se-á seleccionar o ensaio de qualificação da reactividade, isto é, se for pretendida uma reactividade a curto-prazo o ensaio Chapelle é a escolha mais óbvia, já para situações em que se pretende uma avaliação de reactividade a mais longo prazo o Índice de Actividade é o método mais indicado.

6.3. Avaliação da reactividade pozolânica dos materiais analisados

Os materiais estudados apresentaram comportamentos diferentes face aos distintos tipos de ensaios e de ligantes. Com base nos dados obtidos apresenta-se no Quadro 6.22 a classificação da reactividade de cada material ensaiado.

Quadro 6.22 – Classificação dos materiais nos ensaios de avaliação da reactividade pozolânica (1-mais reactivo; 9-menos reactivo)

Designação do material		Ensaio de reactividade					
		-Chapelle		Fratini		Índice de Actividade	
		NF P 18-513	Versão LCPC	[CaO]	[OH]	28 dias	90 dias
Argilas	MK1	1	1	1	1	1	2
	MK2	4	3	4	3	3	3
	MK3	8	6	-	-	5	5
	AE	6	5	6	6	4	4
Cinzas	CCA	2	2	2	2	-	-
	CV	3	4	3	4	2	1
	CCE	9	7	8	7	7	8
	CB	7	8	5	8	6	7
Vidro	V	5	-	7	5	8	6

De acordo com os resultados obtidos para cada um dos ensaios verifica-se que os materiais têm comportamentos diferentes entre eles, quer dentro da mesma família de materiais, quer entre famílias diferentes.

Tome-se como referência o caso do ensaio Chapelle de acordo com a norma NF P 18-513 [AFNOR 2010] e o grupo das argilas. Estes materiais apresentaram composições similares mas resultados substancialmente diferentes, o que se pode justificar pelo facto de existir uma grande disparidade quer no que se refere à superfície específica (o MK1 tem uma superfície específica muito

RESULTADOS E DISCUSSÃO

maior que os outros materiais argilosos – vide Quadro 5.2), quer quanto à composição mineralógica (o material AE, embora tenha uma composição menos rica em aluminossilicatos que o MK3, apresenta uma reactividade maior porque apresenta um fase amorfa aparentemente maior que o MK3, conforme pode ser verificado através do anexo I).

Numa situação diferente, com um tempo de reacção/cura maior, por exemplo no ensaio de índice de actividade, ocorrem alterações, neste caso não dentro da própria família de materiais, mas entre materiais. Veja-se, por exemplo, o caso do CV e do MK1 que trocam de posição na reactividade aos 28 e 90 dias. Este dado é indicativo que os materiais vão ter comportamentos diferentes a tempos diferentes, dependendo mais uma vez da composição química (a alumina que tem maior solubilidade que a sílica reage mais rápido em solução alcalina) e superfície específica (quanto menor a superfície específica, mais lenta será a dissolução da pozolana em ambiente alcalino); estes factores explicam a diferença de comportamentos observada do CV e MK a longo prazo.

No Quadro 6.23 apresenta-se a classificação dos materiais baseada na verificação da reactividade pozolânica de acordo com os critérios da norma (quando existe) para cada ensaio.

Quadro 6.23 - Classificação dos materiais nos ensaios de reactividade. Notação usada: pozolânico (P) e não pozolânico (NP)

Designação do material		Ensaio de reactividade			
		Chapelle NF P 18-513	Fratini	Índice de Actividade 28 dias	90 dias
Argilas	MK1	P	P	P	P
	MK2	NP	P	P	P
	MK3	NP	-	NP	NP
	AE	NP	P	NP	NP
Cinzas	CCA	NP	P	-	-
	CV	NP	P	P	P
	CB	NP	NP	NP	NP
	CCE	NP	NP	NP	NP
Vidro	V	NP	P	NP	NP

É de salientar que todos os materiais apresentam alguma reactividade com o ligante utilizado no ensaio. No entanto, eles só serão considerados pozolânicos quando o valor obtido num dado ensaio verifica o cumprimento do valor de referência da respectiva norma – NP EN 450-1; NP EN 196-5; NF 18-513 [IPQ, 2008; IPQ 2006; AFNOR 2010].

Da análise ao Quadro 6.23, verifica-se que o material MK1 é considerado pozolânico em todos os ensaios, enquanto as cinzas CB e CCE não apresentaram comportamento pozolânico em nenhum destes ensaios. Dois factores principais que podem influenciar este comportamento serão a presença de fase amorfa (observada nas DRX dos materiais), que é elevada para o MK1 e ausente para o CB e CCE, e a composição em aluminossilicatos, muito elevada para o MK1 e muito baixa para o CB e CCE.

A NP EN 450-1 [IPQ 2005], utilizada para o estudo do Índice de Actividade, é direccionada para o comportamento de cinzas volantes resultantes da queima do carvão em centrais termoeléctricas. Já a NF P 18-513 [AFNOR 2010], utilizada para o estudo do consumo de cal, é indicada para o estudo da reactividade de metacaulinos. No entanto, de acordo com os resultados obtidos, não se denota um padrão relativo a estas famílias, ou seja, quer no ensaio de Chapelle, quer no ensaio de Índice de Actividade, não se verificou uma afinidade para um ou outro material. Assim, a finalidade com que se pretende utilizar uma pozolana será um dos factores predominantes na escolha do ensaio, mais que a família à qual pertence o material em estudo.

7. CONCLUSÃO

7.1. Considerações Finais

De acordo com a análise feita no capítulo 6, pode-se concluir que qualquer um dos ensaios utilizados é válido para caracterizar se um determinado material é adequado como pozolana, desde o ensaio Chapelle (que mede a quantidade de cal consumida por grama de pozolana), o ensaio de Índice de Actividade (que avalia a evolução da resistência mecânica do material ao longo do tempo), ou mesmo o ensaio de Termogravimetria (que avalia a cinética do consumo de cal).

Verificou-se que o ensaio de Chapelle é um bom indicativo do comportamento que a pozolana irá ter nos primeiros 28 dias, ou seja, quanto maior o valor obtido, significa que potencialmente terá um maior valor de índice de actividade aos 28 dias, verificado nas correlações entre Chapelle e IA aos 28 dias (figura 6.16) e Chapelle e Termogravimetria (Quadro 6.15). No entanto, para períodos mais longos, dever-se-á recorrer ao ensaio de Chapelle na versão LCPC, que apresenta um melhor resultado para períodos reaccionais mais longos (90 dias).

Relativamente ao ensaio de Fratini, este é indicado essencialmente para o estudo de misturas ou cimentos pozolânicos. Nas misturas de pozolana e cimento, verificou-se que o resultado aos 8 dias é eficaz a determinar a reactividade da mistura e a potencialidade da pozolana nas condições consideradas. Contudo, existem limitações para mistura com percentagem considerável de pozolana e se esta for muito reactiva, saindo fora dos parâmetros de leitura.

O ensaio de Índice de Actividade continua a ser um bom ensaio de caracterização das propriedades mecânicas de misturas de cimento com pozolanas, e embora tenha sido projectado para cinzas volantes, a sua aplicação a outros materiais verificou-se viável e com bons resultados.

Por fim, analisando os ensaios cinéticos, verificou-se que a termogravimetria apresentou bons resultados, embora tenha sido só utilizada em duas cinzas. Quanto ao ensaio cinético por condutivimetria, os resultados apresentados não mostraram qualquer correlação com os outros ensaios testados, e o procedimento do ensaio necessita de vários melhoramentos de forma a melhorar a sua repetibilidade.

Relativamente aos materiais e suas composições, verifica-se que a composição, a superfície específica e a fase amorfa vão influenciar, quer a velocidade da reacção, quer a reactividade. No entanto, não parece existir um ensaio mais indicado para uma dada família de materiais mas antes de acordo com a reactividade a curto ou a médio/longo prazo.

Em resumo, relativamente aos métodos, embora como já foi concluído anteriormente, se tenha verificado que qualquer um deles é bom para caracterização dos materiais, a escolha do método a utilizar deve ser realizada em função do objectivo. Se for um produtor de pozolanas, é aconselhado usar o ensaio de Chapelle, rápido, fácil, económico e obtêm-se valores que podem indicar um bom comportamento pozolânico. Se for um produtor de cimento pozolânico o mais fácil será o ensaio de Fratini, visto que, através do uso de diferentes misturas, indica qual a melhor mistura entre cimento e pozolana a utilizar e se esta é pozolânica ou não. Finalmente, para um conceptor/projectista o melhor resultado continua a ser o Índice de Actividade, visto que devolve

CONCLUSÃO

valores relativos a resistências mecânicas que ajudam a elaborar as dimensões das peças de betão a usar em obra e a especificar traços e condições de aplicação de argamassas.

7.2. Trabalhos Futuros

O trabalho que se descreveu permitiu identificar várias áreas e situações que merecerão desenvolvimentos em trabalhos futuros:

- Estudar o comportamento de pozolanas nos diferentes ensaios variando apenas um dos factores que mais influenciam o seu desempenho, nomeadamente superfície específica, composição química ou composição mineralógica;
- Estudar a influência do teor de pozolana segundo um dado ensaio de reactividade (por exemplo, ensaio Fratini) comparativamente a ensaios de durabilidade de betão, (por exemplo, ensaios de reactividade aos álcalis), de modo a permitir avaliar o desempenho de um material pozolânico no betão por um ensaio mais expedito;
- Estudar a influência da constância da razão água/ligante e do espalhamento no ensaio NP EN 450-1 [IPQ 2005];
- Estudar o comportamento mecânico de materiais pozolânicos em argamassa de cal e comparar com os resultados do Índice de Actividade, nomeadamente verificar se os comportamentos são correlacionáveis, ou se há preferência de um tipo de ensaio face ao material pozolânico testado.

8. BIBLIOGRAFIA

- ALMEIDA, N. et al. (2010) *Argamassas de cal aérea e cinza de casca de arroz. Influência da finura da cinza na reactividade pozolânica*. 3º Congresso Nacional de Argamassas, APFAC.
- BILLONG, N. (2011) *Improving hydraulic properties of lime-rice husk ash (RHA) binders with metakaolin (MK)*. Construction and Building Materials 25, p. 2157- 2161, England, Elsevier.
- CALLEJAS, J. (1958) *Las pozolanas*. Madrid, Imprenta Saez.
- CHANG, T. P. et al. (2009) *Performance of reactive powder concrete (RPC) with different curing conditions and its retrofitting effects on concrete member*. Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II, London, Taylor & Francis Group.
- CHAPELLE, J. (1958) *Attaque sulfo-calciqque des laitiers et des pouzzolanes*. Révue des Matériaux de Construction et des Travaux Publics (edition C) 511, p. 87-100, 512, p. 136-151, 513, p. 159-170, 514-515, p. 193-201, 516, p. 231-242, Paris, Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques.
- COUTINHO, A. S. (1958) *Pozolanas, betões com pozolanas e cimentos pozolânicos*, Memória 136. Lisboa, LNEC.
- DONATELLO S. et.al. (2010) *Comparison of test methods to assess pozzolanic activity*. Cement and Concrete Composites 32 p. 121 – 127.
- FARIA, P. (2004) *Argamassas de revestimento para alvenarias antigas*. Tese de doutoramento em Eng. Civil. Lisboa, UNL.
- FRAGATA, A. et al. (2010) *Introdução de resíduos de vidro em argamassas de revestimento. Avaliação da sua influência nas características da argamassa*. 3º Congresso Nacional de Argamassas, APFAC.
- GOTO, S. (1992) *Solubility of silica-alumina gels in different pH solutions – discussion on the hidration of slags and fly ashes in cement*. Cement and Concrete Research 22, p. 1216-1223, USA, Pergamon.
- HAMILTON, J. et al. (2000) *Dissolution of albite glass and crystal*. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 15, p. 2603-2615, USA, Elsevier.
- HAMILTON, J. et al. (2001) *Dissolution of nephelite, jadeite and albite glasses: Toward better models for aluminosilicate dissolution*. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 21, p. 3683-3702, USA, Elsevier.
- HOFFMANN, R. et al. (1999) *Geração Regionalizada de Energia em Potenciais Inferiores a 1MW a partir da Gestão de Resíduo da Biomassa*, Tese Doutoramento, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- ILER, R. K. (1979) *The chemistry of silica*, USA, Wiley-Interscience.
- INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE (IPQ)(2005) – *Métodos de ensaio de cimentos. Parte 1: Determinação das resistências mecânicas*. Lisboa: IPQ, 2005 NP EN 196-1:2006.
- IPQ (2006) – *Métodos de ensaio de cimentos. Parte 5: Ensaio de pozolanicidade dos cimentos pozolânicos*. Lisboa: IPQ, 2006 NP EN 196-1:2006.
- IPQ (2008) – *Cinzas volantes para betão. Parte 1: Definição, especificações e critérios de conformidade*. Lisboa: IPQ, 2008 NP EN 196-1:2006.

BIBLIOGRAFIA

- KUMAR MEHTA, P. (1983) *Pozzolan and cementitious byproducts as mineral admixtures for concrete – A critical review*. SP 79-1, Detroit, ACI.
- LARGENT, R. (1978) *Estimation de l'activité pouzzolanique*, Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, LCPC.
- MASSAZZA F. (1993) *Pozzolan cements*. Cement & Concrete composites 15, p. 185-214, England, Elsevier.
- MASSAZZA, F. (1998) *Pozzolan cements* em *Lea's chemistry of cement and concrete*, edited by Peter C. Hewlett, Oxford, Elsevier.
- MORROW C.P. et al. (2009) *Ab initio investigation of dissolution mechanisms in aluminosilicates minerals*. Journal of Physical Chemistry A 113, p. 1343-1352, USA, ACS.
- MORSY M. S.; et al. (2010) *Effect of elevated temperature on mechanical properties and microstructure of silica flour concrete*. International Journal of Civil & Environmental Engineering 10, 1, p. 1-6.
- NEHDI, M. et. al.(2003) *Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete*. Cement and Concrete Research 33 p. 1203 – 1210.
- PERRAKI, T.; et al. (2010) *The effect of zeolite on the properties and hydration of blended cements*. Cement & Concrete Research 32, p. 128-133, England, Elsevier.
- PONTES, J. (2011) *Evaluation of pozzolan reactivity of artificial pozzolans*, Materiais 2011, Guimarães (publicado em acta de congresso)
- POUEY, M. T. F. (2006) *Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vista à produção de cimento composto e/ou pozolânico*. Tese de doutoramento em Eng. Civil. Porto Alegre, Brasil, EE-UFRGS.
- REY-BROT, A. (2003) *Etude de la réaction pouzzolanique des fumées de silice*, rapport de stage de 3^{ème} année d'IUP Génie des Matériaux à Evry, 42 pages.
- ROSELL-LAM, M. et al. (2010) *Study on the pozzolan properties of natural Cuban zeolitic rock by conductometric method: Kinetic parameters*. Construction and Building Materials 25, 2, p. 644-650, Elsevier.
- SABIR, B. B. et al. (2001) *Metakaolin and calcined clay as pozzolan for concrete: a review*. Cement and Concrete Research 23, p. 441-454, Elsevier.
- SANTOS SILVA, S. (2005) *Degradação do betão por reacções alcalis-sílica. Utilização de cinzas volantes e metacaulino para a sua prevenção*. Tese de doutoramento em Eng. Civil. Universidade do Minho, Guimarães, EEUM.
- STUNUP, V.R. et al. (1983) *Durability of fly ash concrete*. SP 79-3, Detroit, ACI.
- VELOSA, A. (2006) *Argamassas de cal com pozolanas para revestimentos de paredes antigas*. Tese de doutoramento em Eng. Civil. Universidade de Aveiro, SAEC/UA.
- VILLAR-COCIÑA, E. et al. (2003) *Kinetics of the pozzolan reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffusive model*. Cement and Concrete Research 33, p. 517-524, Pergamon
- VILLAR-COCIÑA, E. et al. (2010) *Pozzolan behaviour of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters*. Cement and Concrete Research 33, 1, p. 68-73, Elsevier.

- YU, Q. (1999) *The reaction between rice husk ash and Ca(OH)_2 solution and the nature of its products*. Cement and Concrete Research 29, p.37-43, Pergamon, Elsevier.
- ZHANG, Min-Hong et al. (1990) *Pozzolanic reactivity of lightweight aggregates*. Cement and Concrete Research 20, 6, p. 884-890, England, Elsevier.

Locais on-line

- http://en.wikipedia.org/wiki/Electrical_resistivity_and_conductivity (24-06-2011 12:31)
- <http://geocrusoe.blogspot.com/2008/06/pedra-pomes-espuma-traqutica.html> (22-08-2011 10:34)
- http://guerraquimica.blogspot.com/2009_09_01_archive.html (31-08-2011 16:57)
- <http://www.cimnat.com.lb/History/History.asp> (10-05-2011 16:32)
- <http://www.elkorose.com/vivian.html> (22-08-2011 10:34)
- <http://www.fornobravo.com/forum/attachments/8/8392d1218530425-expanded-clay-insulation-ok-f1231-expanded-clay.jpg> (22-08-2011 10:34)
- <http://www.g1000filtrantes.com/detalhes-produtos.php?c=2&p=carrinho-transportador-carga-radioativa> (31-08-2011 16:54)
- http://www.manufacturer.com/cimages/product/www.itrademarket.com/1115/y/96699_hofufplant091.jpg (31-08-2011 17:01)
- <http://www.metakaolin.info/> (07-05-11 15:26)
- <http://www.perfilcm.com.br/2012/anodizacao.php?id=1> (31-08-2011 13:34)
- http://www.steelguru.com/article/details/MjU=/Solid_State_Structure.html (12-07-2011 10:34)
- http://www.ufsm.br/cenergia/arte_final.pdf (31-08-2011 15:19)
- <http://www.uvm.edu/~inquiryb/webquest/sp08/shoffman/examples%20of%20rocks.html> (22-08-2011 10:34)
- http://www.ifb.ethz.ch/education/bachelor_werkstoffe1/Concrete_lecture_v2.pdf (01-09-2011 11:26)

ANEXOS

Anexo I – DRX das pozolanas

Anexo II – DTG dos materiais

Anexo III – DTG Chapelle LCPC

Anexo IV – Resultados do ensaio de condutivimetria

Anexo V - DRX dos produtos de reacção Chapelle (LCPC)

ANEXO I – DRX das Pozolanas

Metacaulino 1 (MK1)

Metacaulino 2 (MK2)

Metacaulino 3 (MK3)

Argila Expandida (AE)

Cinza Volante (CV)

Cinza de Casca de Arroz (CCA)

Cinza de Casca de Eucalipto (CCE)

Cinza de Biomassa (CB)

Vidro (V)

Legenda:

Aftitalite - As

Anortite – At

Cristobalite – Cr

Halite – Ha

Magnetite - Mg

Microclina – Mf

Ortoclase – Or

Scawtite - Sw

Anatase – An

Calcite – Ca

Etringite – Et

Hematite – F

Magnesite – Mt

Moscovite – Mc

Periclase – Pr

Anidrite – Ad

Caulino – K

Ghelenite Magnesiana – GM

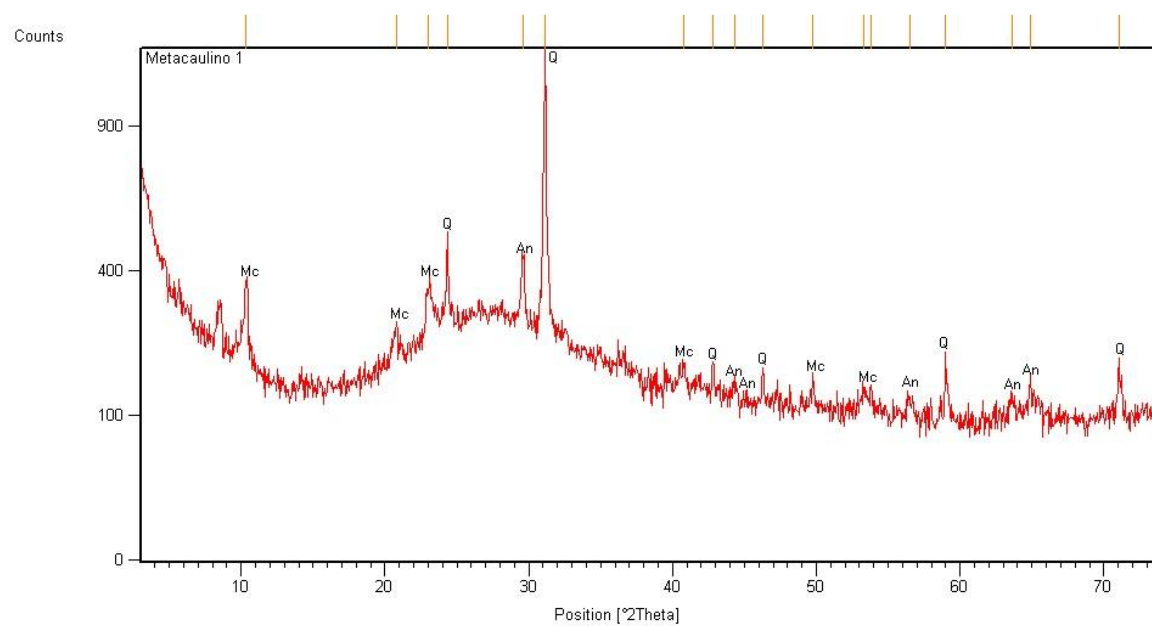
Hidrocalumite – Hc

Melilite – Me

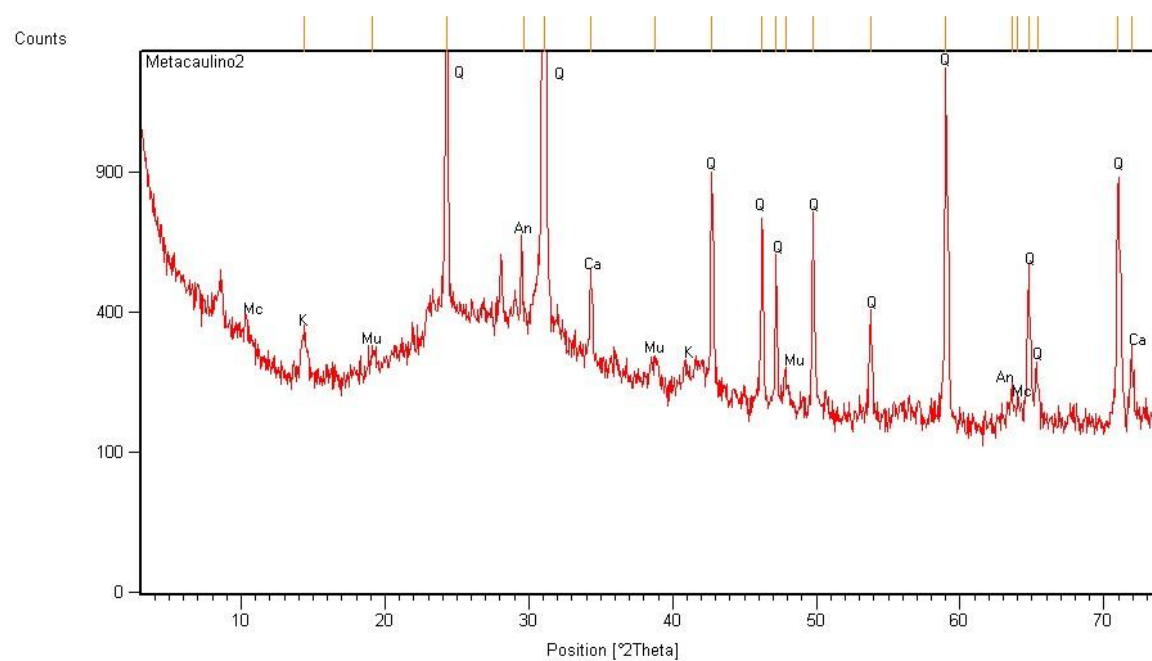
Mulite – Ml/Mu

Quartzo - Q

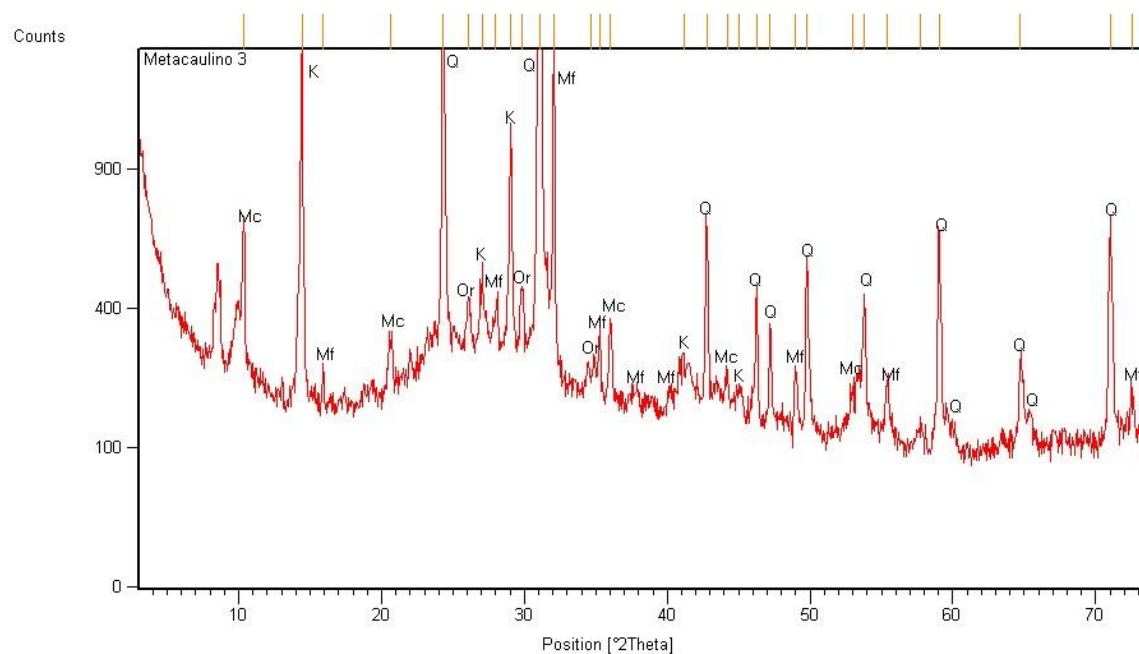
MK1



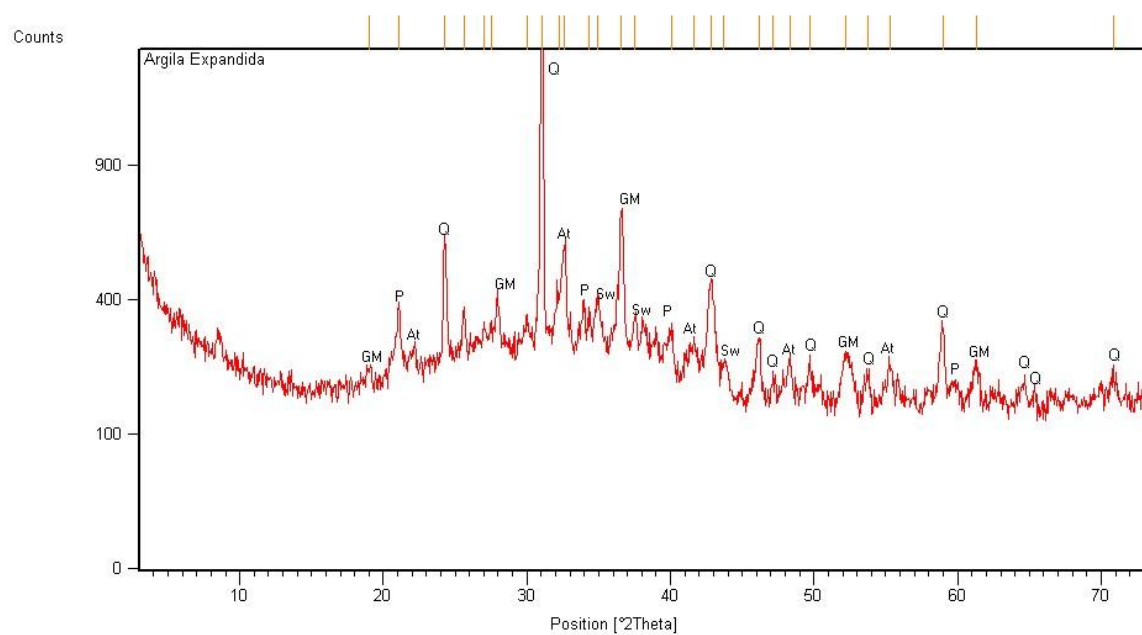
MK2



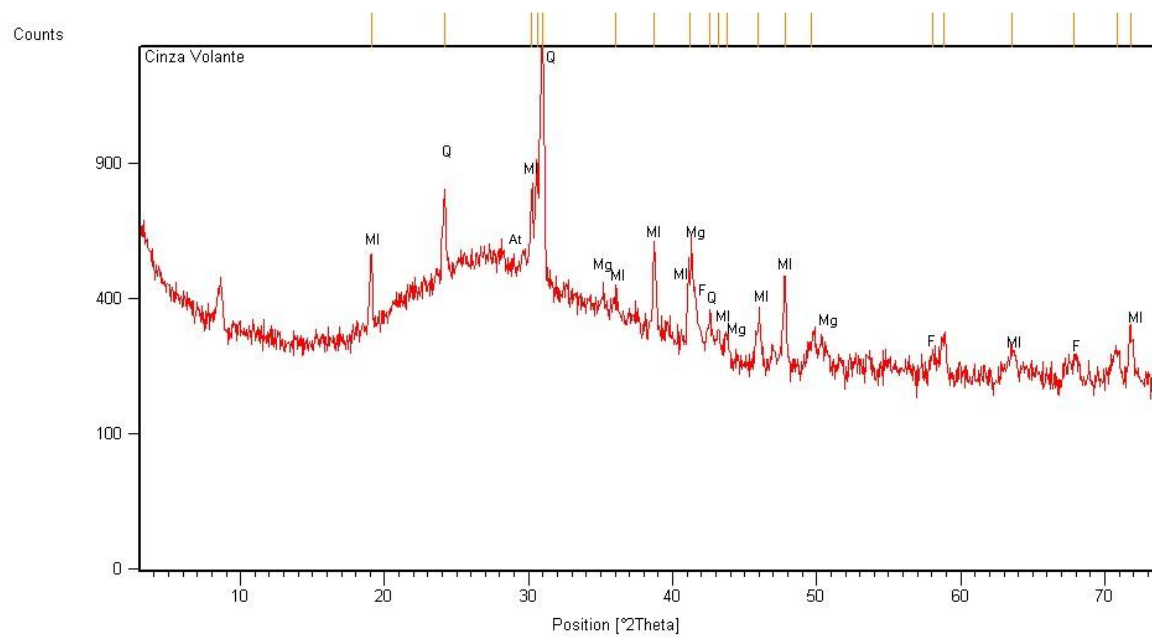
MK3



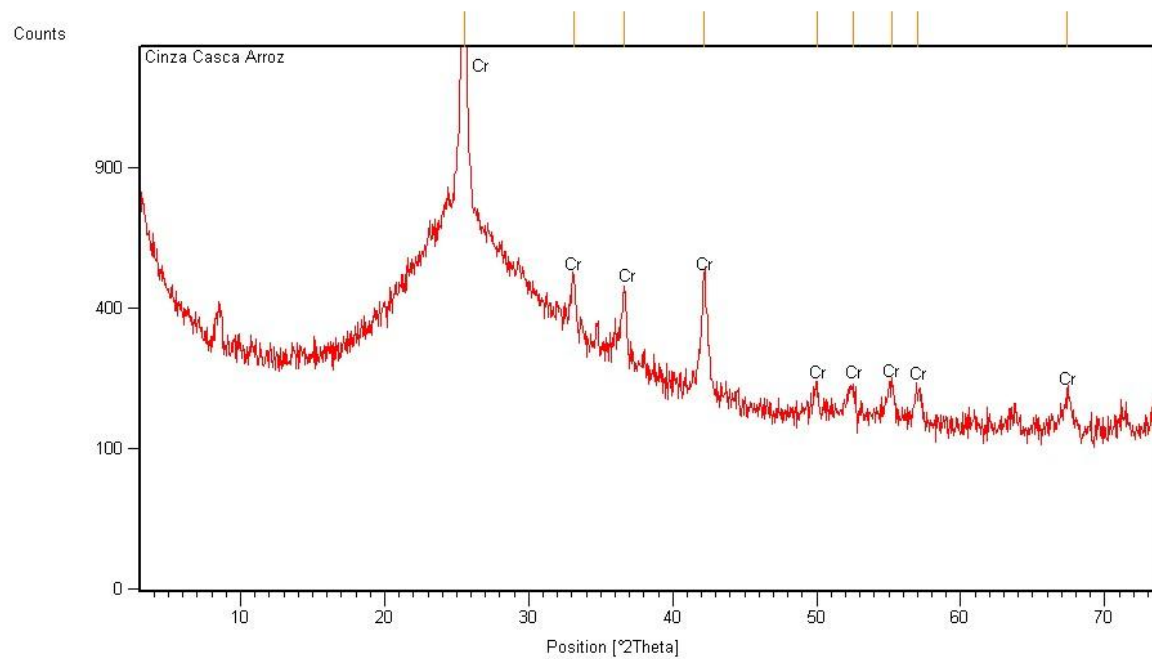
AE



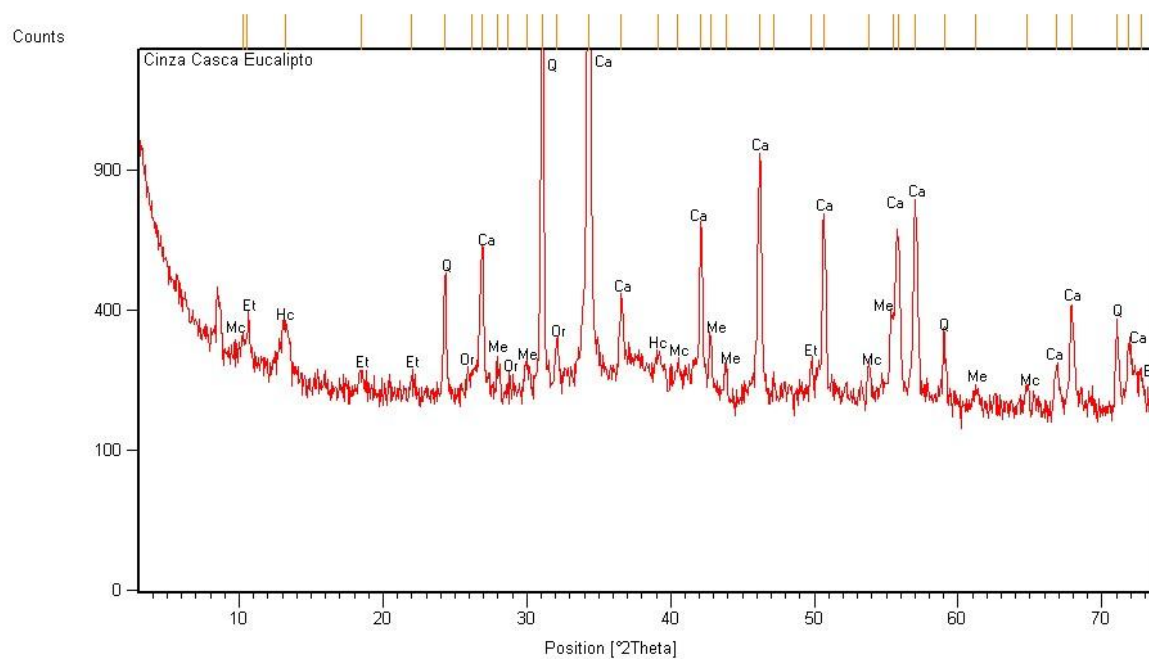
CV



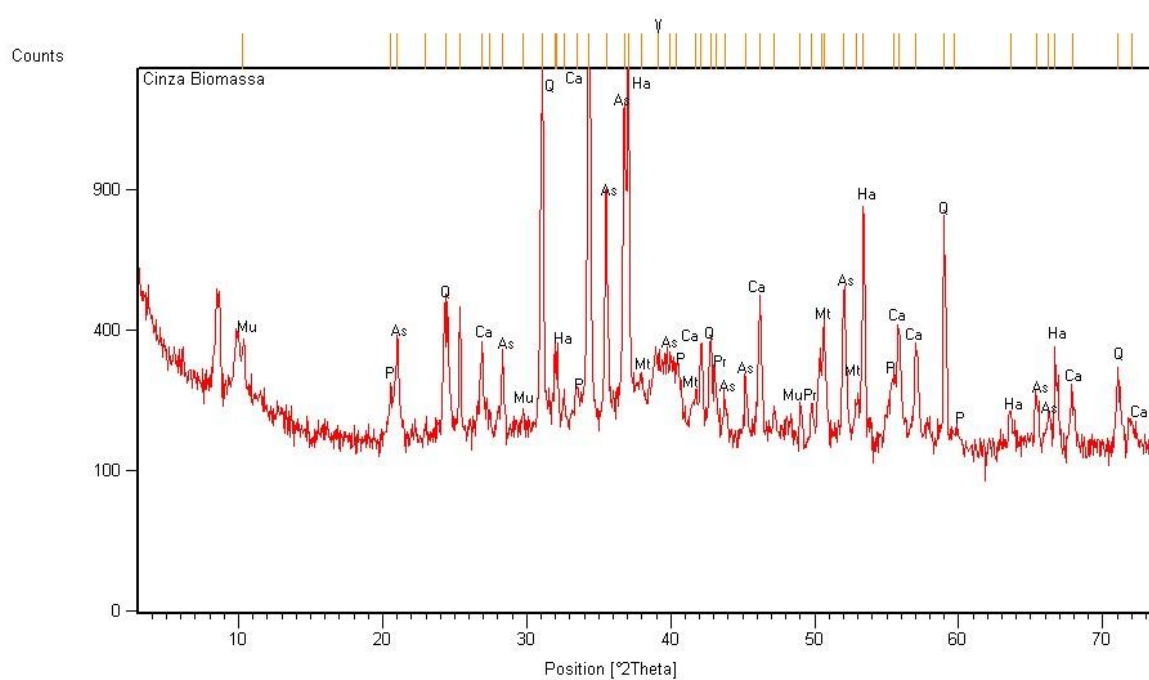
CCA

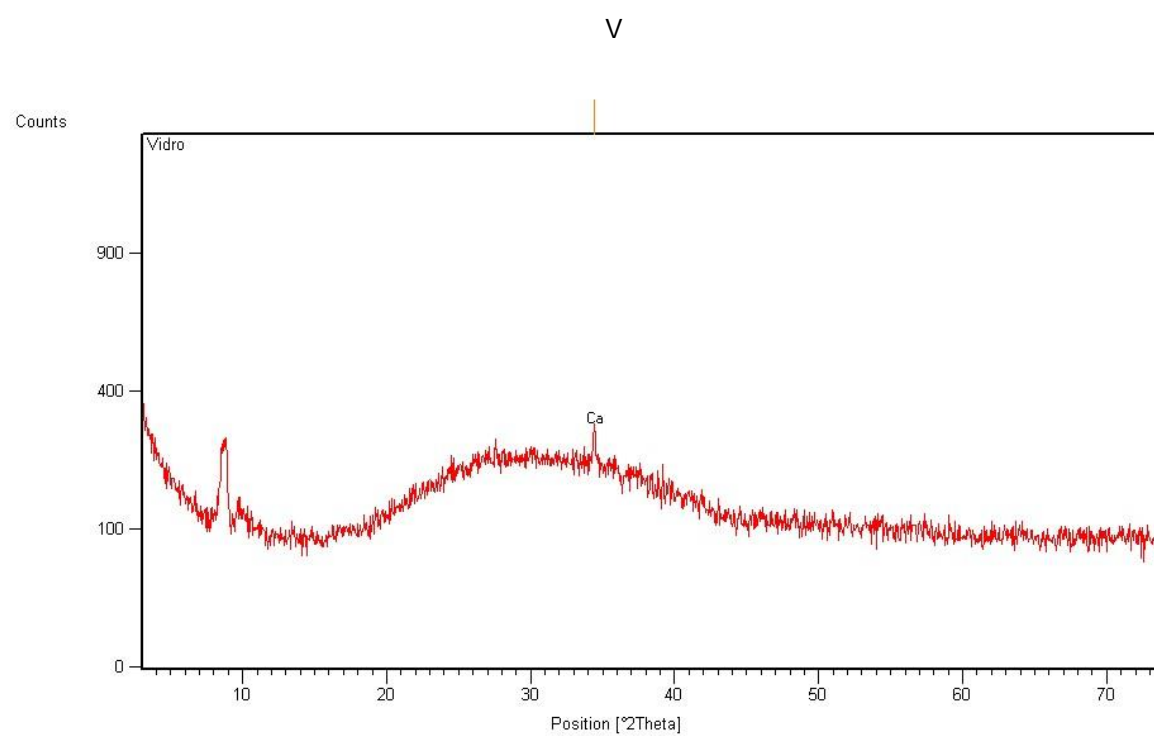


CCE



CB





ANEXO II – DTG das Pozolanas

Metacaulino 1 (MK1)

Metacaulino 2 (MK2)

Metacaulino 3 (MK3)

Argila Expandida (AE)

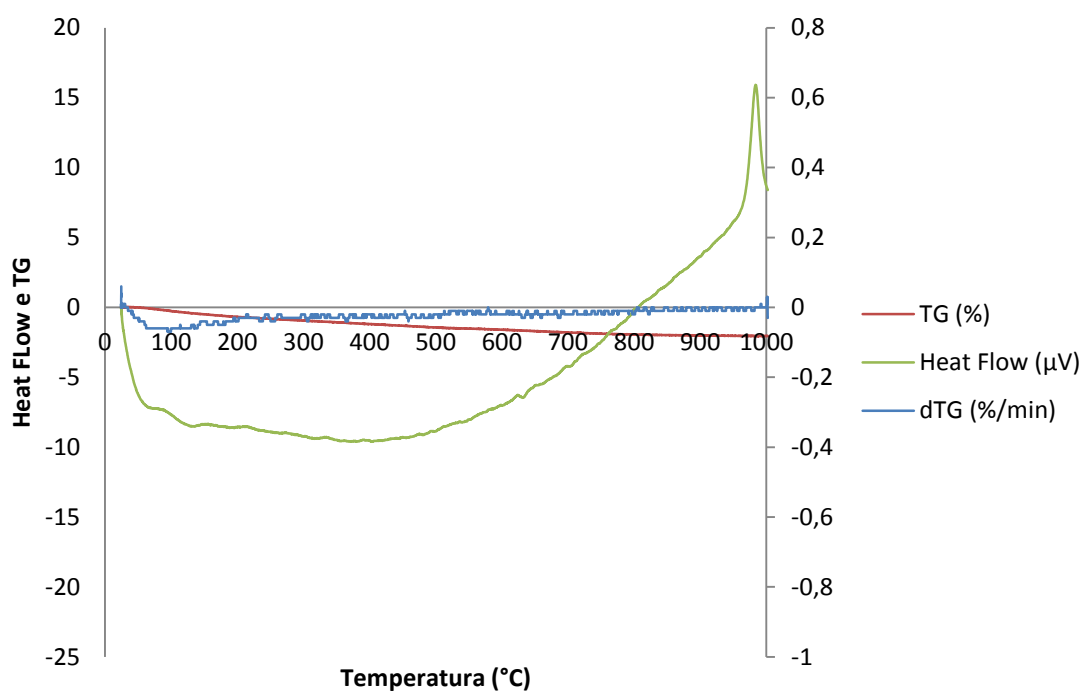
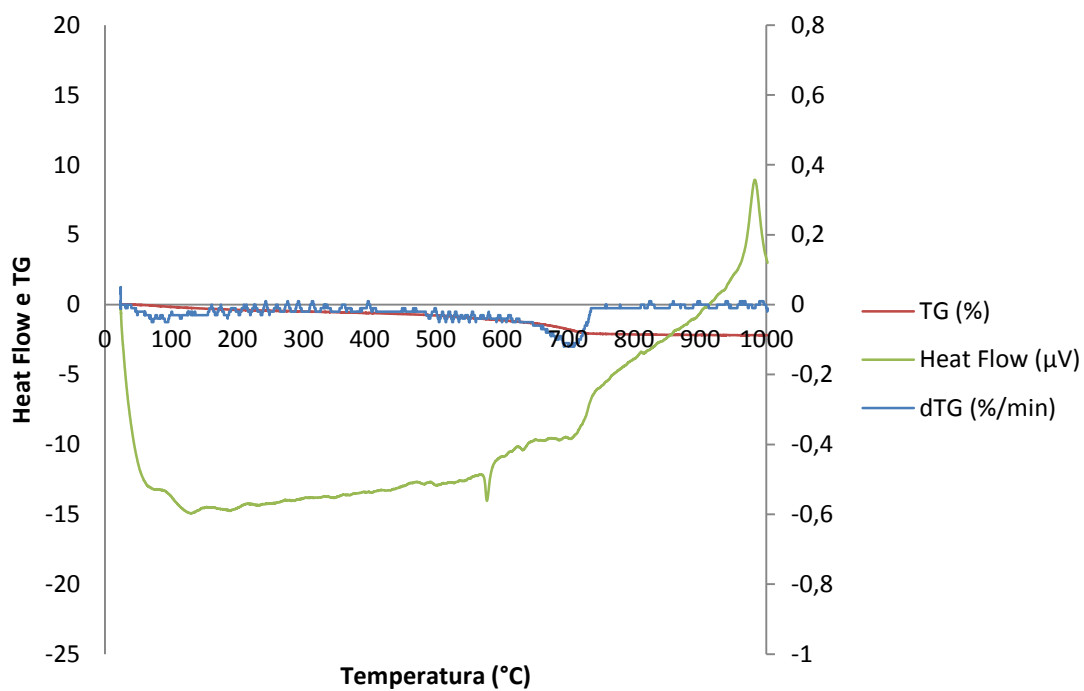
Cinza Volante (CV)

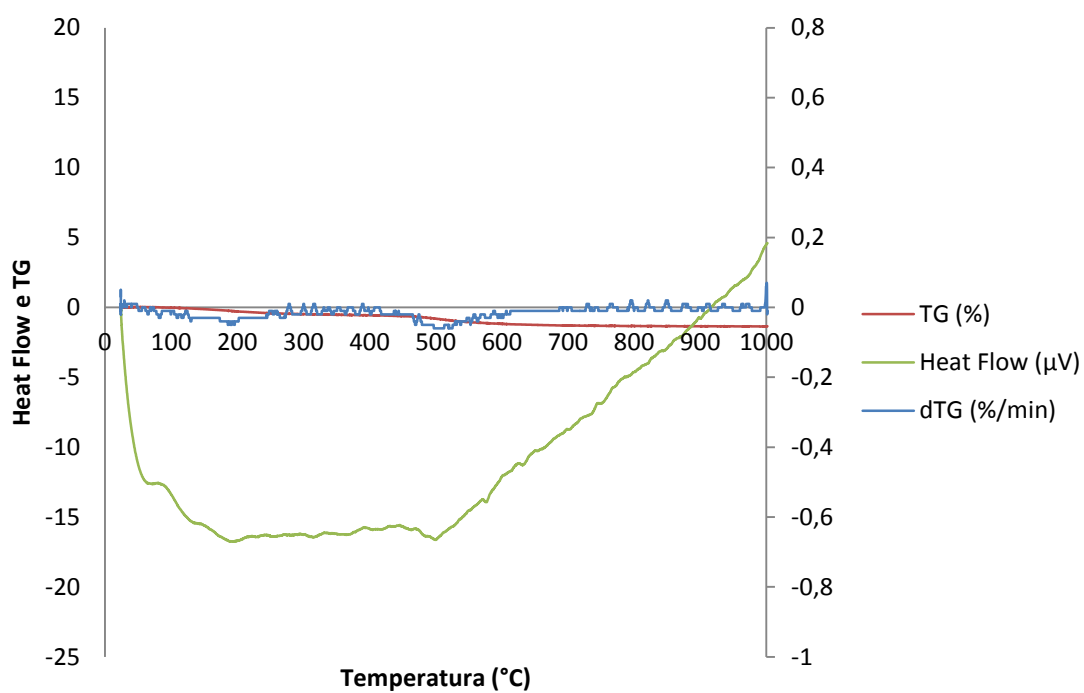
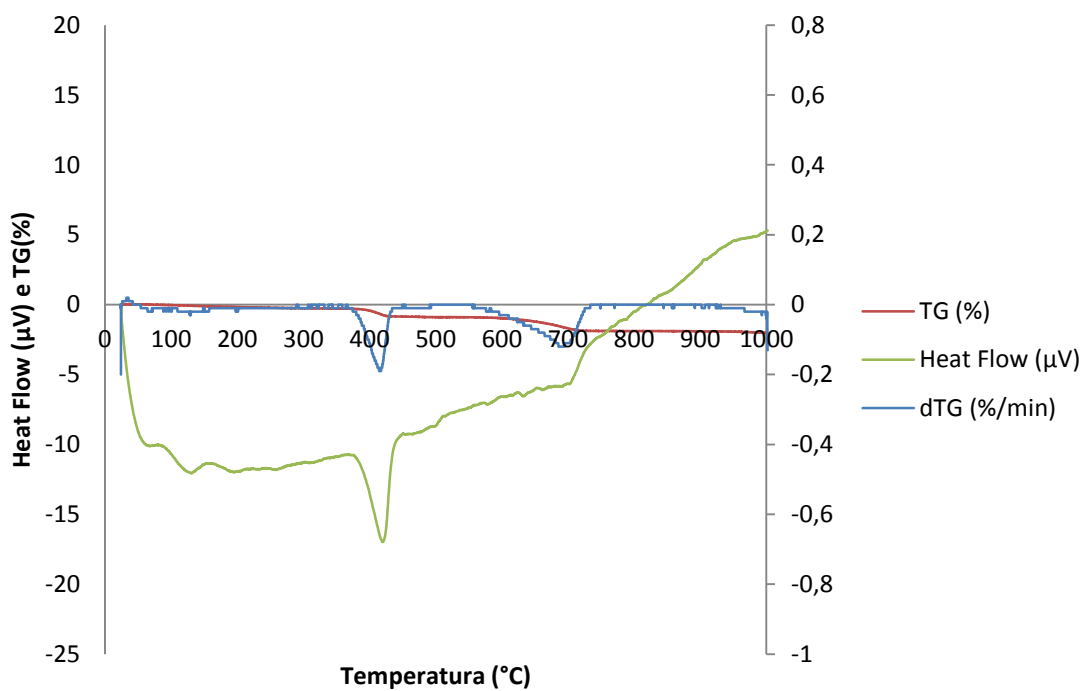
Cinza de Casca de Arroz (CCA)

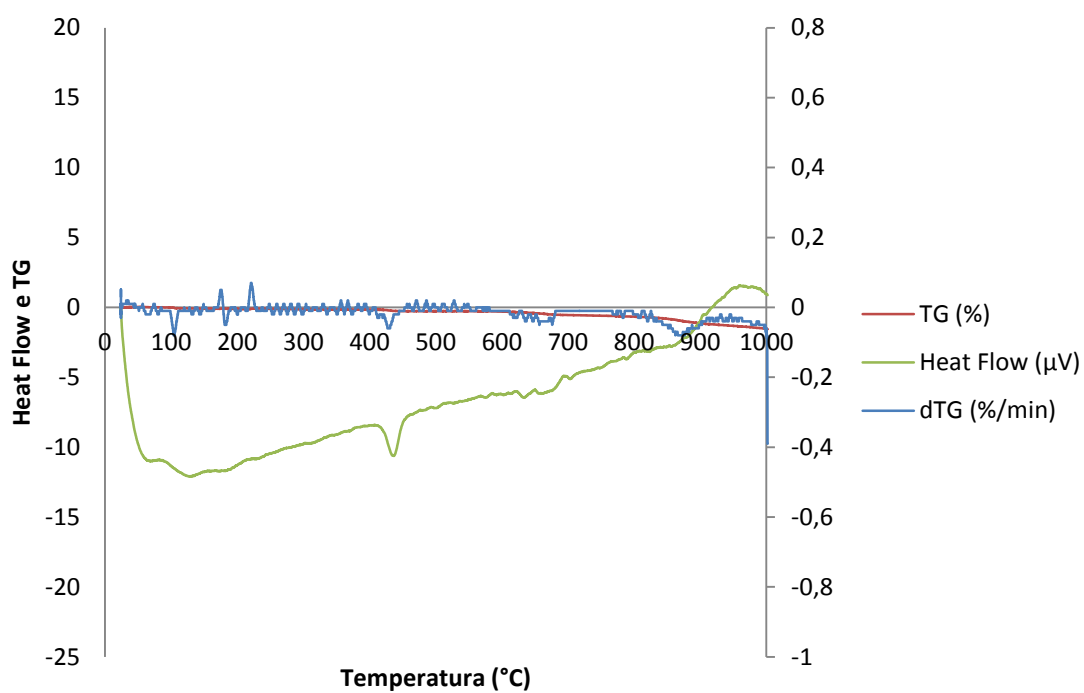
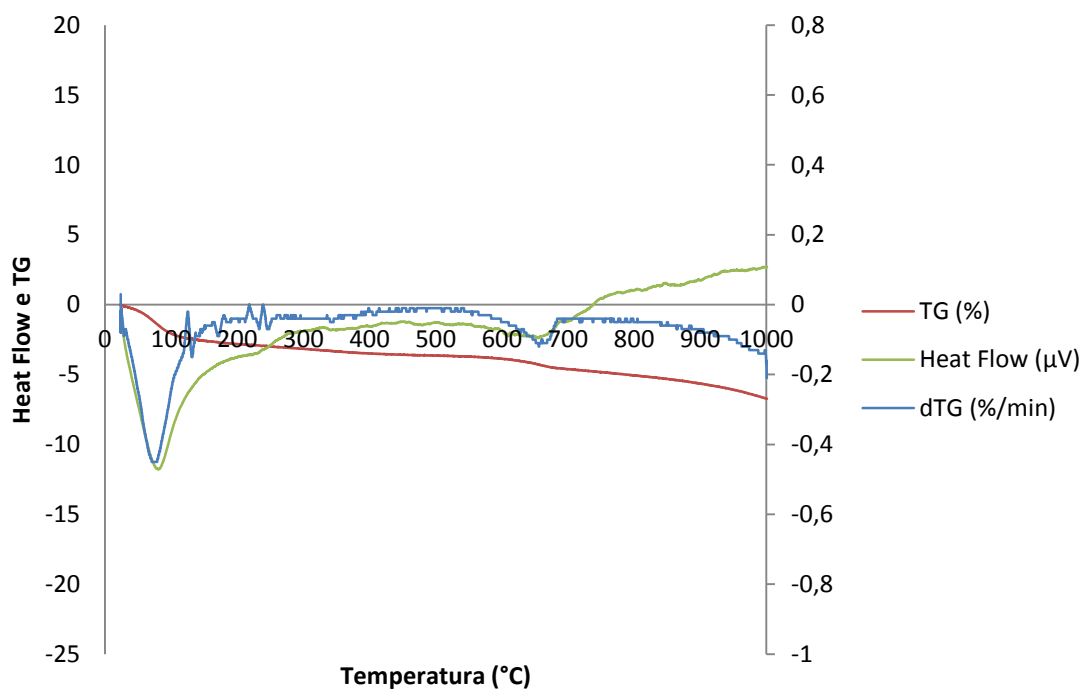
Cinza de Casca de Eucalipto (CCE)

Cinza de Biomassa (CB)

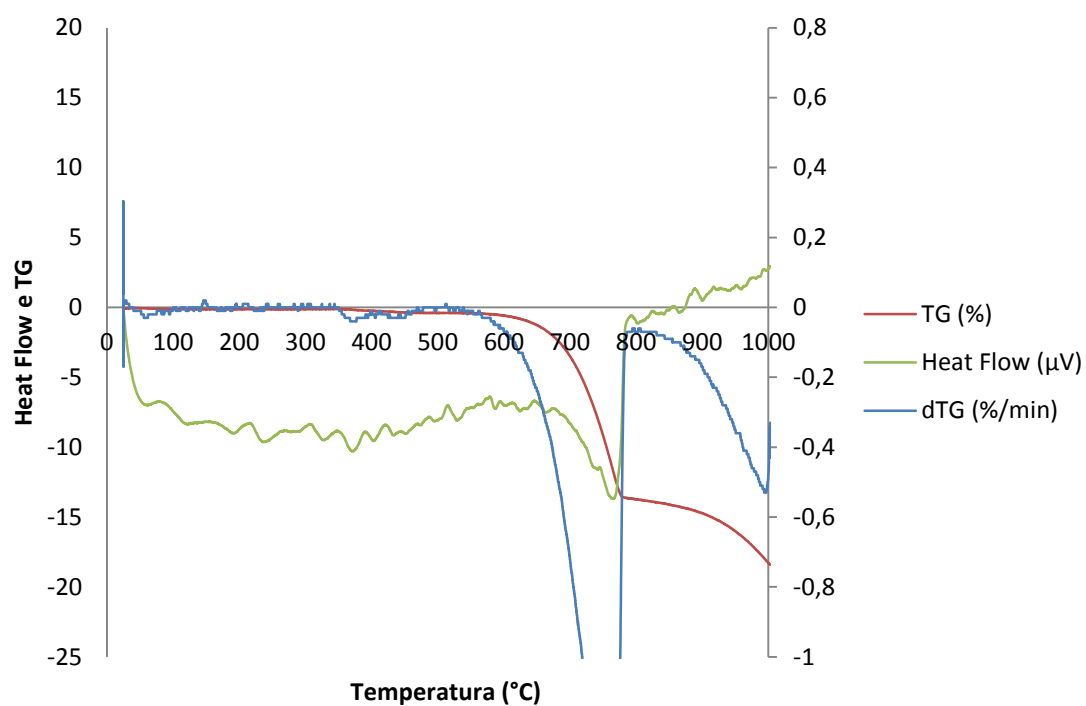
Vidro (V)

DTG MK1**DTG MK2**

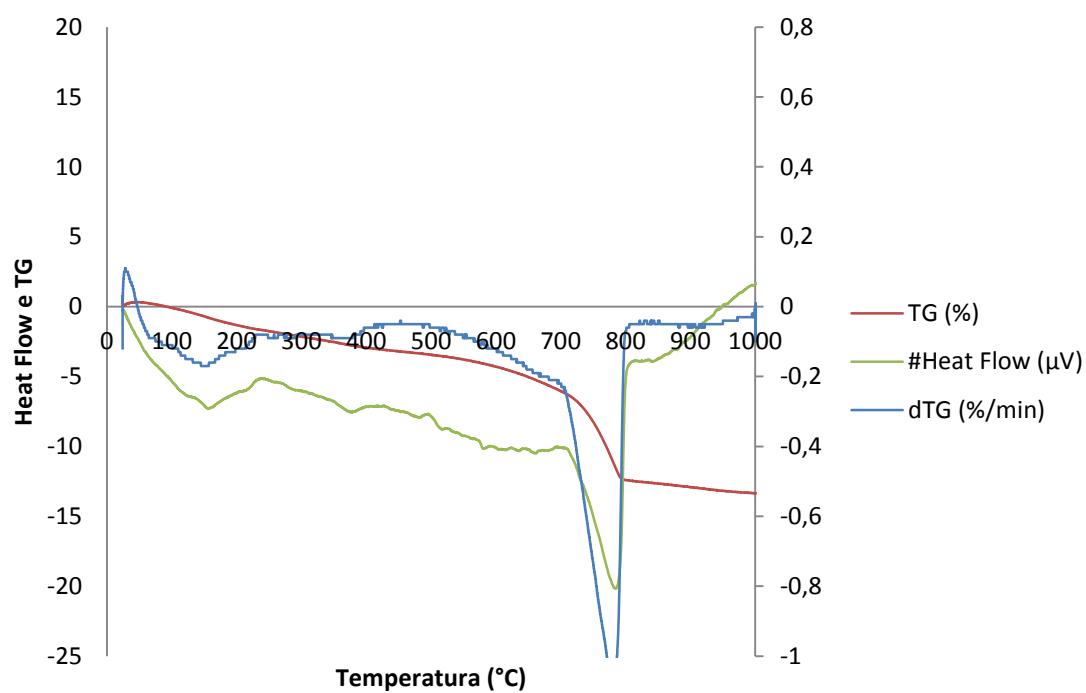
DTG MK3**DTG AE**

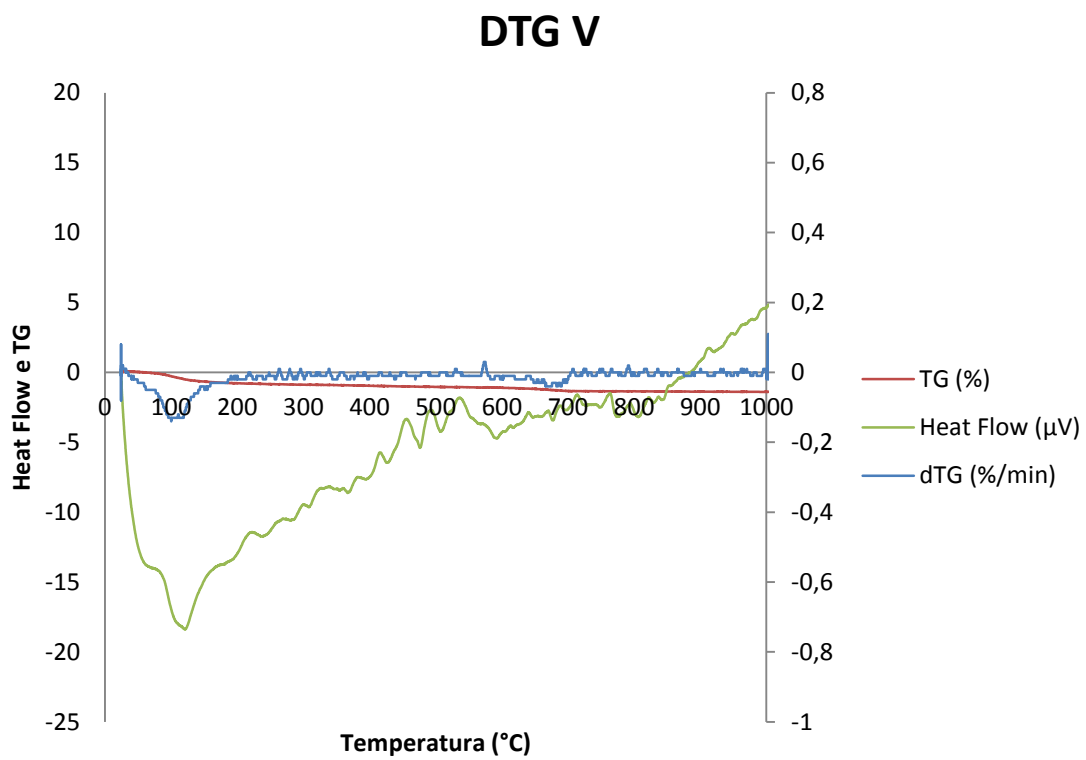
DTG CV**DTG CCA**

DTG CCE



DTG CB





ANEXO III – DTG dos produtos de reacção Chapelle (LCPC)

Metacaulino 1 (Mk1)

Metacaulino 2 (MK2)

Metacaulino 3 (MK3)

Argila Expandida (AE)

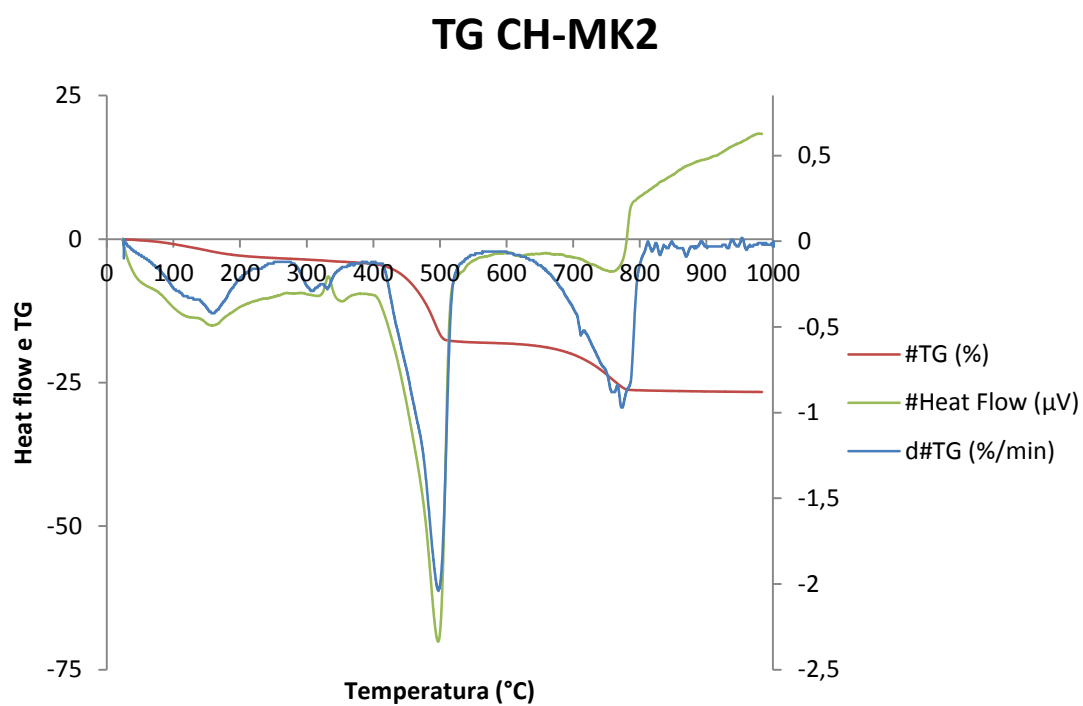
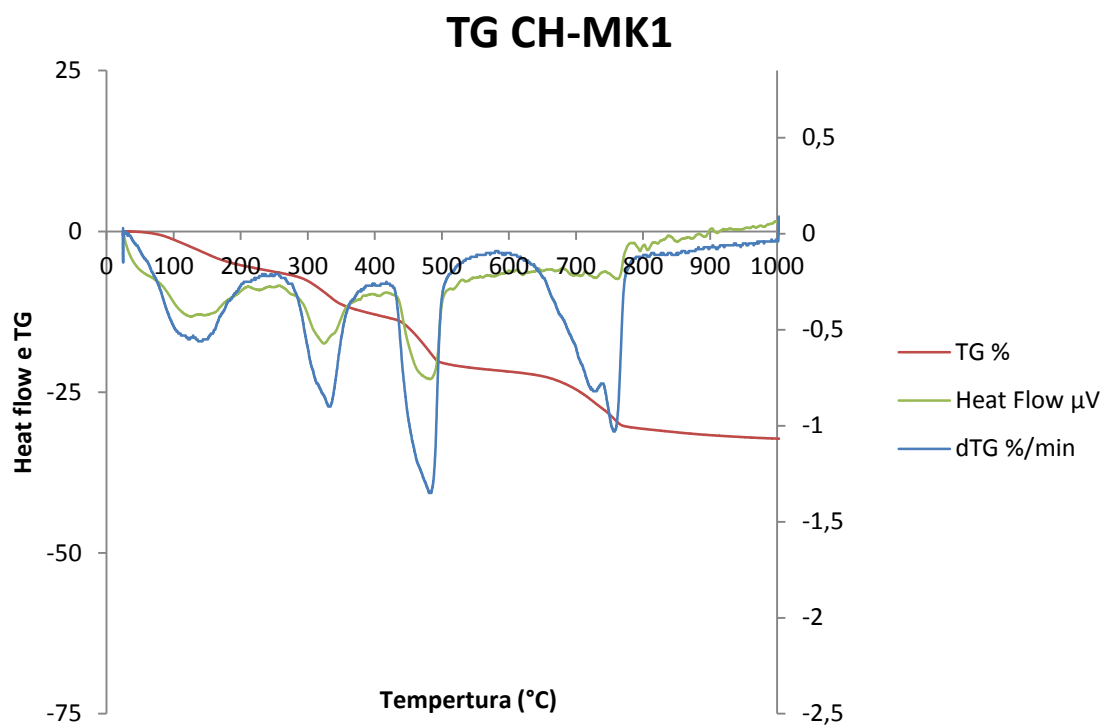
Cinza Volante (CV)

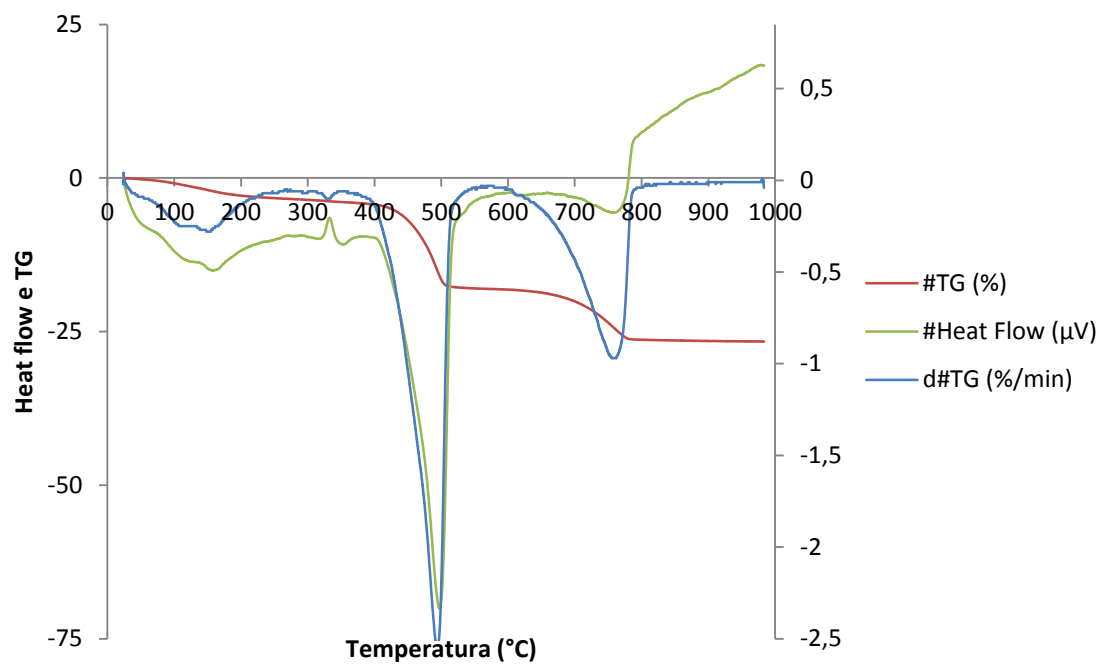
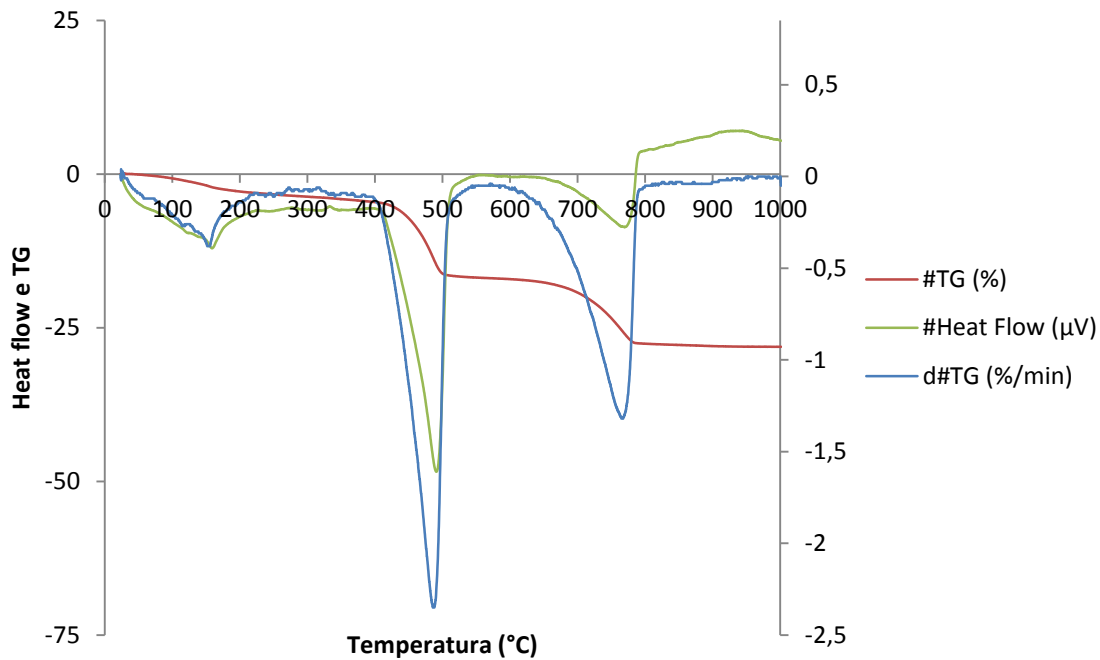
Cinza de Casca de Arroz (CCA)

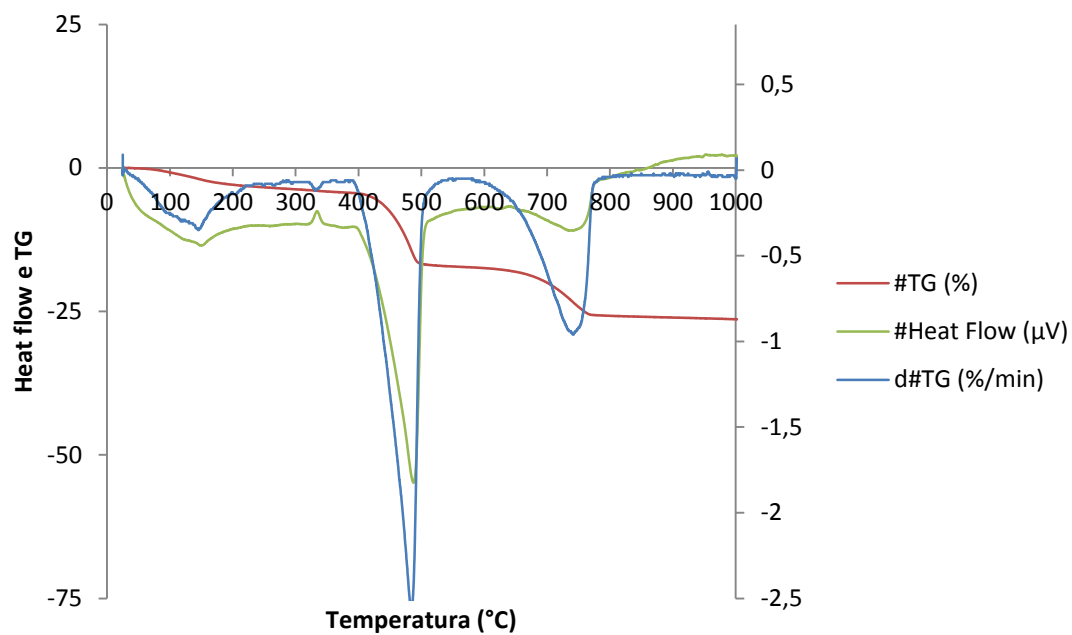
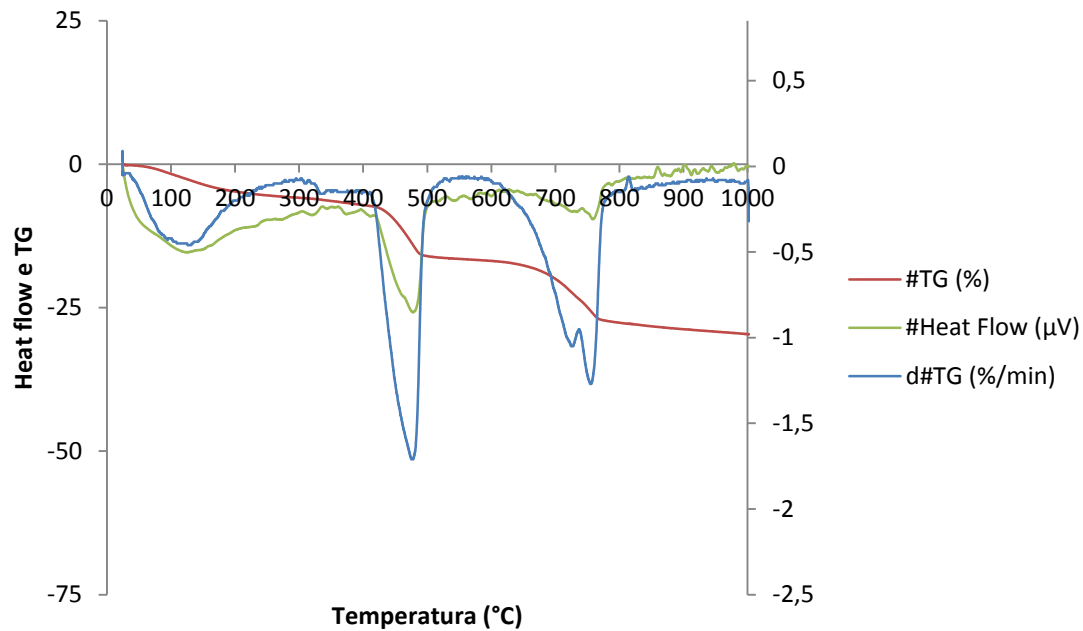
Cinza de Casca de Eucalipto (CCE)

Cinza de Biomassa (CB)

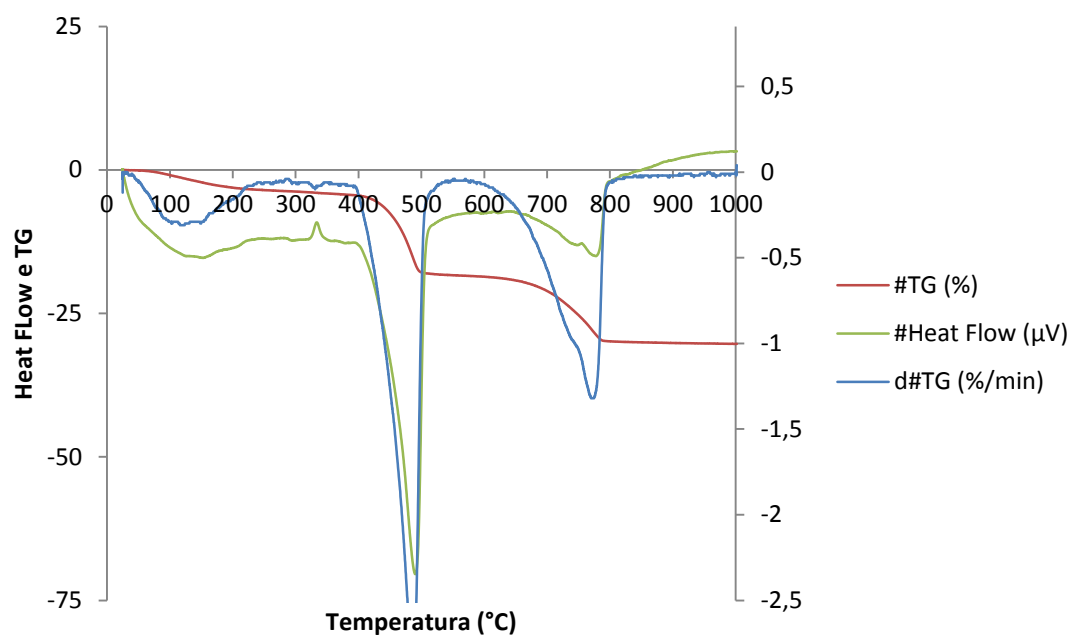
Vidro (V)



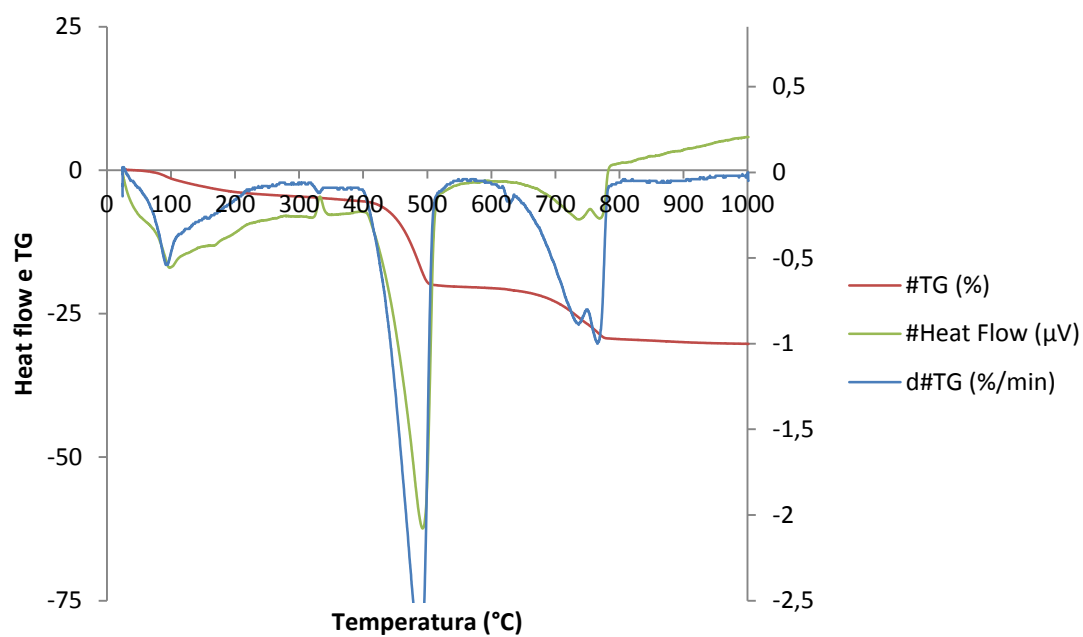
TG CH-MK3**TG CH-AE**

TG CH-CV**TG CH-CCA**

TG CH-CCE



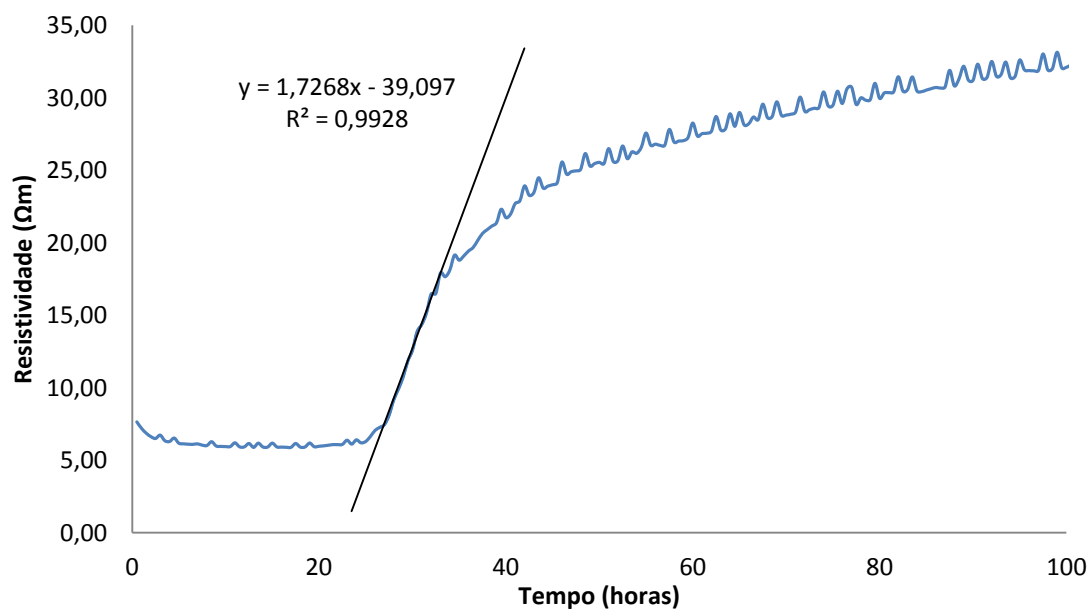
TG CH-CB



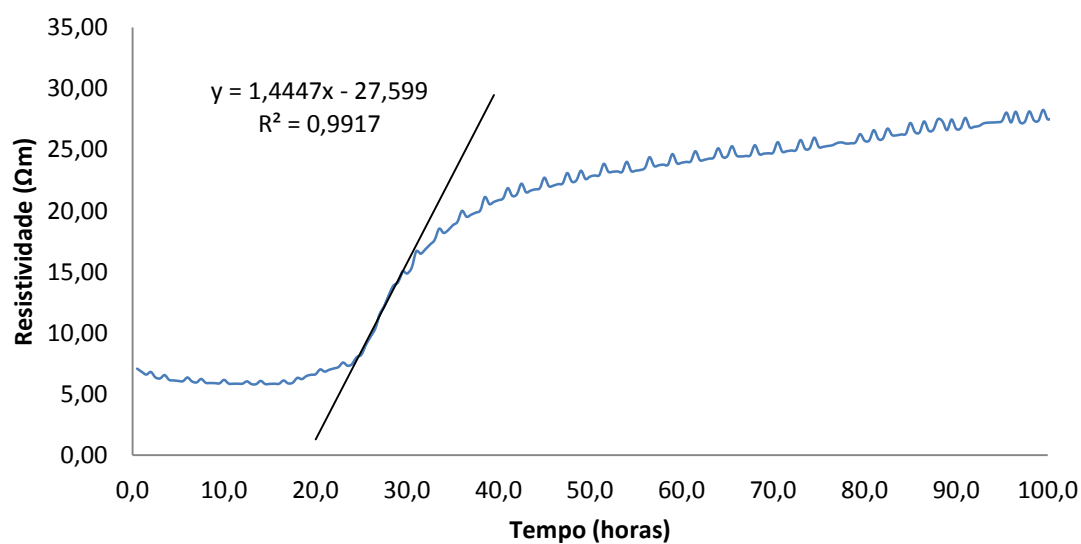
ANEXO IV – Resultados de condutivimetria

Ensaio de Condutivimetria

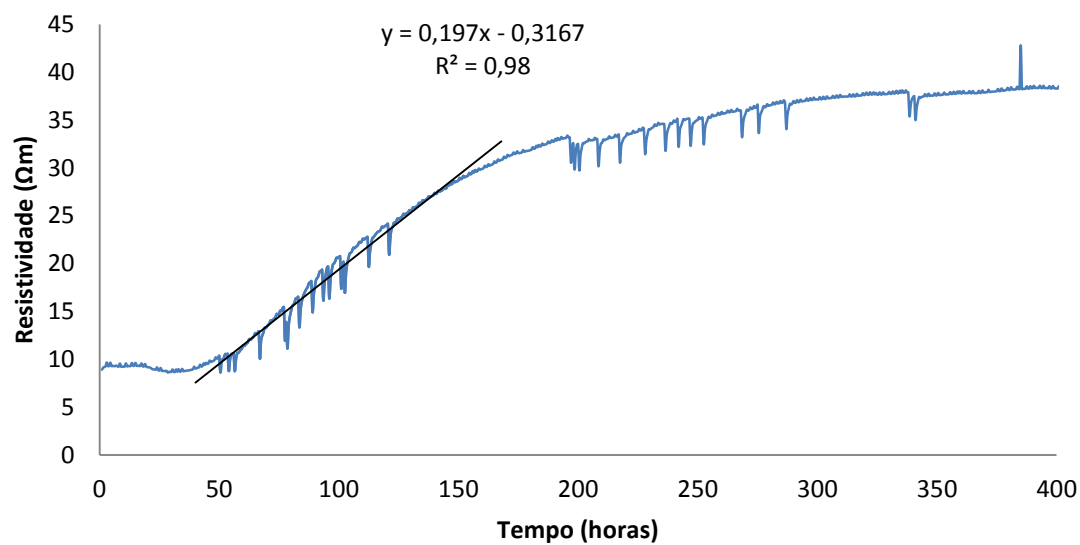
Velocidade Reacção MK1



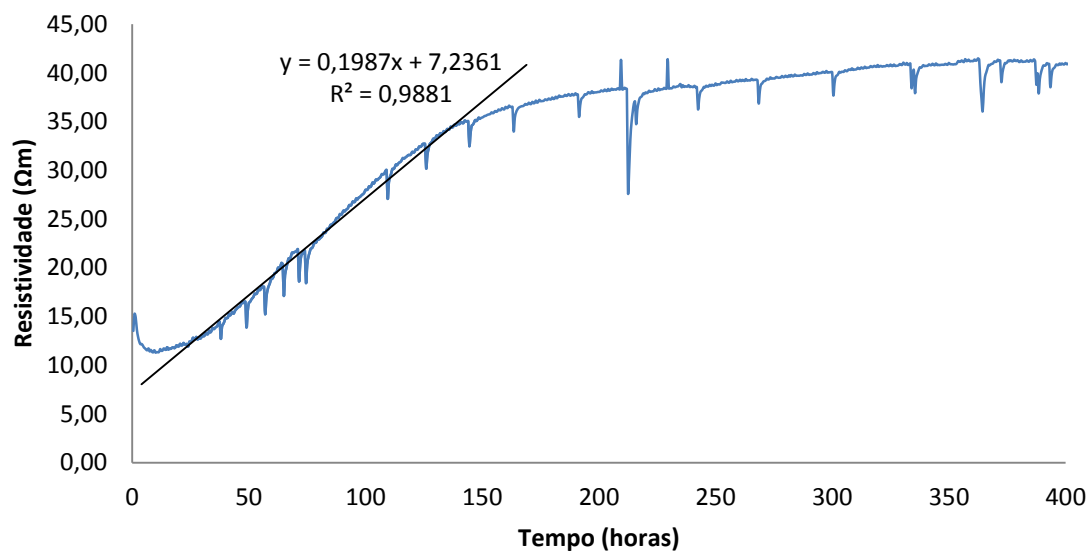
Velocidade Recção MK1



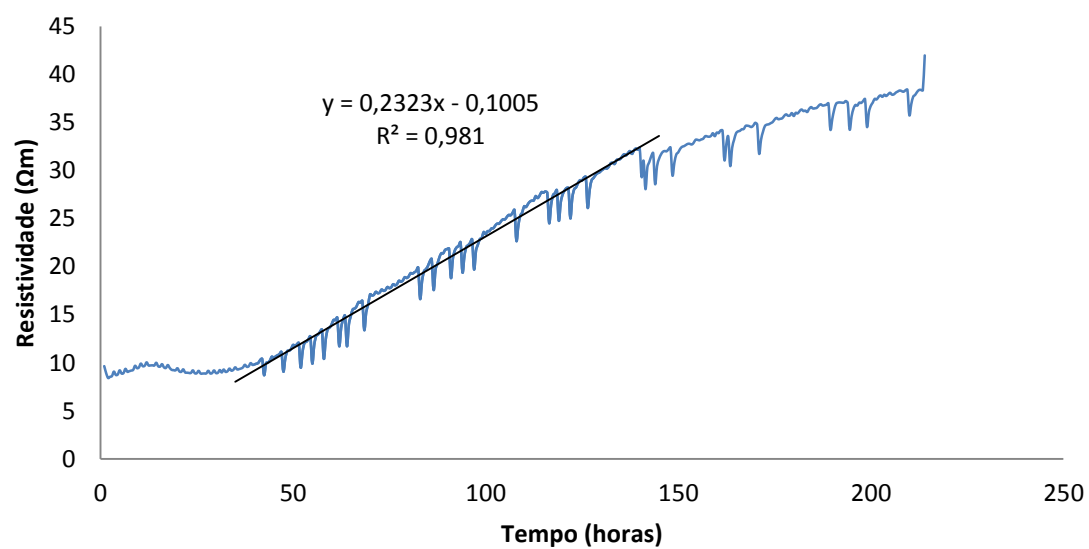
Velocidade Reacção Cal



Velocidade Reacção cal



Velocidade Reacção CCE



ANEXO V – DRX dos produtos de reacção Chapelle (LCPC)

Metacaulino 1 (MK1-CH)

Metacaulino 2 (MK2-CH)

Metacaulino 3 (MK3-CH)

Argila Expandida (AE-CH)

Cinza Volante (CV-CH)

Cinza de Casca de Arroz (CCA-CV)

Cinza de Casca de Eucalipto (CCE-CH)

Cinza de Biomassa (CB-CH)

Vidro (V-CH)

Legenda:³³

Carboaluminato de Cálcio Hidratado – CAc

Aluminato de Cálcio Hidratado – CAH

Katoite – Kh

Stratlingite - St

³³ Neste anexo não foram introduzidas as legendas utilizadas no anexo I

